Beiträge zur Systematik der seltenen Erden.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT VON DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KÖNIGL. FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN

VON

FRAU EMMA BODLÆNDER, GEB. BRUCK

AUS BERLIN.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Tag der Promotion: 24. März 1915.

Referenten:

Geh. Rat Dr. Beckmann.

Geh. Rat Dr. Gabriel.

DRUCK VON CARL SIEBERT'S BUCHDRUCKEREI, ELSASSERSTR. 54

Einleitung.

Die Gruppe der seltenen Erden

Ceriterden:

Lanthan	Cer	Praseodym	Neodym	Samarium
138,9	140,25	140,5	144,3	150,3

Yttererden:

Scandium	Yttrium	Europium	Gadolinium	Terbium
44,1	89,0	152,0	157,3	159,2
Dysprosium	Erbium	Thulium	Neo-Ytterbium	Lutetium
162,5	167,4	168,5	172,0	174

setzt der Trennung große Schwierigkeiten entgegen, weil sich von wenigen Reaktionen abgesehen die einzelnen Erden nicht principiell, sondern nur graduell unterscheiden, und auch graduell nur in so geringen Abstufungen, daß ihre Reindarstellung zu den schwierigsten und langwierigsten Operationen gehört, die die anorganische Chemie kennt. Die gleiche Schwierigkeit, nämlich die in keiner Weise scharf ausgeprägten Individualitäten der seltenen Erden, die sich auch in physikalischer Beziehung nur graduell und in sehr geringer Differenzierung äußern, stellt sich auch dem Versuch entgegen, sie auf Grund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften in das natürliche System der Elemente einzuordnen. Ehe aber diese weitgehende Frage mit Aussicht auf Erfolg erörtert werden kann, muß untersucht werden, ob nicht innerhalb der Gruppe selbst eine natürliche Gliederung zu erkennen ist.

Man hat vielfach angenommen, daß die Eigenschaften der seltenen Erden sich in der Reihenfolge ihrer Atomgewichte continuierlich abstufen. Es müssen allerdings, wenn man diese Frage sinngemäss beurteilen will, drei Elemente von vornherein aus der Gruppe ausgeschieden werden. Es sind dies einerseits Scandium und Yttrium, die im periodischen System ihren vollbegründeten Platz als Atomanaloga in der dritten Gruppe einnehmen, und anderseits das Cer, das neben dem Sesquioxyd ein Dioxyd bildet, in dem es also vierwertig auftritt; diesem vierwertigen Oxyd entspricht eine wohl charakterisierte Reihe von Salzen, die sich in ihrem Verhalten den entsprechenden Verbindungen anderer vierwertiger Elemente, insbesondere des Zirkoniums und Thoriums durchaus anschließen. Die Stellung des Cers in der vierten Gruppe steht daher durchaus im Einklang mit dem Charakter dieses Elementes. Abgesehen von diesen drei Elementen lassen sich die übrigen mit Sicherheit noch nicht im periodischen System unterbringen.

Die oben aufgeworfene Frage, ob die einzelnen Glieder dieser Gruppe sich in ihren Eigenschaften in der Reihenfolge ihrer Atomgewichte continuierlich abstufen, hat man meist nach dem Resultat beurteilt, das die Fraktionierung der Erdgemische ergeben hat. Diese Fraktionierung kann nach zwei verschiedenen Principien vorgenommen werden, entweder durch Ausnützung der Löslichkeitsverschiedenheiten in Form fraktionierter Kristallisation oder durch Ausnützung der Basizitätsunterschiede in Form von fraktionierten Fällungen mit Basen von verschiedener Stärke. Im ersteren Falle sollten die Erden in der Reihenfolge der Löslichkeiten ihrer entsprechenden Verbindungen, im zweiten in der Reihenfolge ihrer relativen Affinitäten abgeschieden werden.

Tatsächlich scheinen nun die zahlreichen Erfahrungen, die sich auf diesem Gebiete angesammelt haben, zunächst zu ergeben, daß im allgemeinen die Abstufung der beiden erwähnten Beziehungen in der Reihenfolge der Atomgewichte verläuft. Wir hätten dann die continuierliche Reihe:

Lanthan, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Lutetium.

Aber die rein analytische Methode ist nicht sehr geeignet, feinere Abweichungen von dieser Reihenfolge erkennen zu lassen, weil bei der verschiedenartigen Zusammensetzung der zur Fraktionierung gelangenden Erdgemische das praktisch erreichbare Resultat je nach den Mengenverhältnissen, in denen die einzelnen Erden zu einander stehen, und je nach der Wirksamkeit der angewandten Methoden ein verschiedenes sein kann. Dazu kommt, daß wohl fast niemals ein Erdgemisch zur Fraktionierung gelangt, das alle Glieder der ganzen Gruppe enthält, sondern fast stets nur eine oder die andere Untergruppe, so daß ein direkter Vergleich der Löslichkeiten und Basizitäten über das ganze Gebiet hin fehlt.

Die oben angeführte Reihenfolge kann aber keineswegs als abschließend gelten und dies um so weniger, als auch das Resultat der empirischen Scheidung bereits Ausnahmen von dieser scheinbaren Regel erkennen läßt. So hat z. B. Demarçay[1]) erkannt, daß die Löslichkeit der Nitrate in der Reihe der Ceriterden vom Lanthan bis zum Samarium sinkt, ein Minimum beim Gadolinium erreicht und dann wieder bis zum Ytterbium ansteigt Wir haben hier also keine mit den Atomgewichten sich stetig ändernde Reihe, sondern ein Minimum der Löslichkeit. In ähnlicher Weise hat die Erfahrung abweichende Resultate in der Basizitätsreihenfolge ergeben. So ist z. B. übereinstimmend von Lecoq de Boisbaudran[2]), Bettendorf[3]) und Benedicks[4] festgestellt worden, daß bei der Fraktionierung mit Ammoniak Samarium vor Gadolinium abgeschieden wird, also schwächer basisch ist als letzteres, obwohl nach der Atomgewichtsreihenfolge das umgekehrte Verhältnis walten sollte.

Schon das natürliche Vorkommen der seltenen Erden weist darauf hin, daß Cerit- und Yttererden in chemischer Beziehung nicht ganz gleichartig sind. Wenn auch in den meisten Fällen — wenigstens auf spektralanalytischem Wege — in den Mineralien der seltenen Erden sämtliche Einzelerden festzustellen sind, so findet doch eine natürliche Auswahl

---

[1]) Demarçay, Compt rend. 122 (1896), 728.
[2]) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 111 (1890), 553.
[3]) Bettcudorf, Lieb. Ann. 270 (1892), 376.
[4]) Benedicks, Ztschr. anorg. Chem. 22 (1900), 393.

statt, insofern gewisse Mineralien als Hauptbestandteil die Gruppe der Ceriterden, andere die der Yttererden enthalten.

Das Ziel, das in der vorliegender Arbeit verfolgt wird, besteht darin, durch exakte Messung gewisser physikalischer und chemischer Eigenschaften von Verbindungen der seltenen Erden einen sicheren Boden für die Beurteilung der Frage nach der Gruppierung der ganzen Reihe zu gewinnen und so im Gegensatz zu der bisher befolgten empirischen und qualitativen Behandlung eine quantitative, auf die Kenntnis der Konstanten gestützte Beurteilung herbeizuführen.

In dieser Beziehung sind einige Versuche bereits früher bekannt geworden.

Vor allem hat B. Brauner[1]) Beiträge zur Beantwortung dieser Frage geliefert, indem er zuerst nachwies, daß die Löslichkeit der Oxalate der Ceriterden in $^1/_1$ n-Schwefelsäure mit ihrer Basizität ansteigt, und daß die Löslichkeit der Oxalate in Ammoniumoxalat in demselben Grade abnimmt. Trifft das allgemein zu, so haben wir in der Löslichkeit der Oxalate in Schwefelsäure und in Ammoniumoxalat ein exactes Maß für die Basizitätsreihenfolge.

Es wurde deshalb von diesem Gesichtspunkte aus in dieser Arbeit die Löslichkeit der Oxalate des Lanthans, Cers, Praseodyms, Neodyms und Samariums in Schwefelsäure verschiedener Concentration bei 25° neu bestimmt. Aus der Reihe der schwer zugänglichen Yttererden konnte ferner die Löslichkeit der Oxalate des Gadoliniums, Dysprosiums, Erbiums und des Neo-Ytterbiums in $^1/_1$ n-Schwefelsäure bei 25° festgestellt worden.

Die Isothermen wurden nach den Bestimmungen gezeichnet und mit einander verglichen.

Einen wichtigen und weiteren Schritt tat Brauner[2]) in dieser Richtung noch, indem er die relativen Affinitäten der Einzelglieder der Reihe direkt messend zu verfolgen suchte. Dies geschah durch Feststellung der Inversionsgeschwindigkeit und der Methylacetatkatalyse der Sulfate.

[1]) B. Brauner, Journ. Chem. Soc. 53, 257; 73, 951; Chem. Centralbl. 1899, I, 822.

[2]) Brauner und Svagr, Ztschr. f. Elektrochem. 14, 525.

Hierbei hat Brauner gefunden, daß die relative Affinität der Erden beginnend vom Lanthan bis zum Sumarium mit steigendem Atomgewicht kontinuierlich abnimmt, daß dann aber vom Gadolinium ab eine zweite, der ersten parallele Basizitätsreihe beginnt, so daß man von einer Periodizität der Basizitäten innerhalb der Gruppe sprechen kann.

Leider wird dieses sehr wichtige Resultat nicht durch Mitteilung der erhaltenen Zahlen belegt. Jedenfalls geht aber auch aus jener Abhandlung hervor, daß wir nicht eine Continuität der Eigenschaften in der Gesamtreihe der Erden anzunehmen haben, sondern daß bei dem Uebergange von den Cerit- zu den Yttererden eine sprunghafte Aenderung vorhanden ist.

In der vorliegenden Arbeit wird nun der Versuch gemacht, als Maß für die relativen Affinitäten der seltenen Erden den Hydrolysengrad der wässerigen Lösungen ihrer Chloride möglichst genau zu bestimmen.

Da die seltenen Erden relativ starke Basen sind, und ihre Salze praktisch kaum meßbar hydrolysiert sind, wie schon aus den Untersuchungen von Ley [1]) und von Rimbach und Schubert [2]) hervorzugehen scheint, so empfahl es sich, für die Bestimmung der H-Jonenkonzentration der Lösungen die empfindlichste bekannte Methode heranzuziehen, nämlich die elektrometrische, d. h. die sehr geringe H-Jonenkonzentration, die sich als Resultat des hydrolytischen Gleichgewichts darstellt, durch Messung des Potentials gegen die H-Elektrode zu ermitteln. An und für sich hätten vielleicht die Sulfate der Erden für solche Versuche geeigneter erscheinen können, weil man von vornherein in ihren Lösungen eine etwas höhere H-Jonenkonzentration hätte erwarten können, als in denen der Chloride; da sich aber im Verlaufe dieser Arbeit herausgestellt hatte, daß die Sulfate der Erden in ihrer wässerigen Lösung mehr oder weniger komplex konstituiert sind, so war es möglich, daß hierdurch vielleicht Komplikationen in Bezug auf die Einstellung des hydrolytischen Gleichgewichts hätten hervorgerufen werden können, die die tatsächlichen Affinitätsunterschiede verschleiert hätten.

---

1) Ley Ztschr. f. phys. Chem. 30 (1899), 193.

2) Rimbach und Schubert, Ztschr. f. phys. Chem. 67. (1909), 183.

Zur Ergänzung dieser Messungsreihen wurden noch Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit einer Reihe von Chloriden und Sulfaten sowie einige Bestimmungen von Gefrierpunktserniedrigungen ausgeführt, die über den Gang der Dissociation dieser Salze in Lösung Auskunft geben sollten. Diese Bestimmungen lehnen sich an eine größere Reihe von Messungen anderer Autoren an. Sie werden weiter unten im Zusammenhange mit jenen diskutiert werden. Die Berechtigung zu einer Neubestimmung ergab sich hier aus der Erwägung, daß bei den älteren bekannt gewordenen Messungen der Leitfähigkeit und der Gefrierpunktsdepression aus den betreffenden Mitteilungen nicht mit Sicherheit zu ersehen ist, ob die Versuche mit vollkommen neutralen, d. h. von jedem Säureüberschuß freien und hinreichend reinen Salzen ausgeführt worden waren. Auf diesen Punkt wurde in der vorliegenden Untersuchung besonderes Gewicht gelegt.

Das Gesagte sollte Zweck und Ziel dieser Arbeit klarstellen.

Hiernach zerfällt die Untersuchung in folgende Abschnitte:

1) Bestimmung der Löslichkeit der Oxalate von Cerit- und Yttererden in Schwefelsäure: Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Gadolinium, Dysprosium, Erbium und Ytterbium.
2) Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit von Chloriden und Sulfaten: Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Gadolinium, Erbium, Scandium und Yttrium.
3) Bestimmung der Wanderungsrichtung der Jonen in den Lösungen von Nitraten, Chloriden und Sulfaten: Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Scandium, Yttrium und Thorium.
4) Bestimmung von Gefrierpunktsdepressionen der Chloride und Sulfate von Lanthan und Neodym.
5) Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration verdünnter Chloridlösungen durch Potentialmessungen: Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Gadolinium, Dysprosium, Erbium, Ytterbium, Scandium und Yttrium.

Experimenteller Teil.

A. Das Material.
B. Die Herstellung der Oxalate, Chloride und Sulfate.

A. Das Material

Der Umstand, daß die Ceriterden zwar heute verhältnismäßig leicht zugänglich sind, die reinen Yttererden aber zum größten Teile noch Raritäten darstellen, hat bisher eine Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften durch die ganze Reihe hindurch meist verhindert. Durch das gütige Entgegenkommen der Herren Dr. Carl Freiherr Auer von Welsbach, Professor Dr. E. Wedekind und Professor Dr. G Eberhard war ich in der Lage, auch einige der seltensten Yttererden mit in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen.

Es konnten folgende Erden verwendet werden:

1) Lanthanoxyd, chemisch rein. Es wurden zwei verschiedene Präparate benützt; das eine, ein von R. J. Meyer dargestelltes Produkt wurde noch weitgehend nach seiner eigenen Methode der Umkristallisation des Kaliumdoppelkarbonats gereinigt, das andere, von der Firma Chenal, Douilhet et Cie., in Paris bezogen, hatte sich schon bei früheren Untersuchungen als fast absolut rein erwiesen.

2) Cerdioxyd wurde aus dem käuflichen, reinen Präparat der Gasglühlichtindustrie hergestellt.
3) Praseodymoxyd stammte ebenfalls teils von der oben genannten Pariser Firma, teils aus den sehr weit gereinigten Vorräten der Auer-Gesellschaft. In beiden Präparaten waren die Absorptionslinien des Neodyms nicht zu erkennen.
4) Neodymoxyd stammte aus denselben Quellen wie Praseodymoxyd.
5) Samariumoxyd stammte teilweise aus der oben genannten Pariser Fabrik, teilweise aus einer Gewinnung von Präparaten von Herrn Dr. Carl Freiherr Auer von Welsbach, die von Herrn Professor Dr. E. Wedekind in Straßburg für die vorliegenden Versuche überlassen worden waren. Die Samariumpräparate waren durch geringe Mengen Neodym verunreinigt.
6) Gadoliniumoxyd hatte Herr Dr. F. Wirth zur Verfügung gestellt; das Präparat enthielt als Beimengungen Samarium, Europium und Terbium. Ein reineres Produkt stammte aus der erwähnten Sendung Auer'schen Präparate.
7) Dysprosiumoxyd chemisch rein, stammte von Herrn Professor Dr. G. Eberhard; das Präparat ist von Herrn Urbain in Paris früher dargestellt worden und ist von Eberhard[1]) in seiner Abhandlung „Untersuchungen über das Bogenspektrum des Dysprosiums" charakterisiert worden. Außerdem stand auch hier ein Präparat von Auer v. Welsbach zur Verfügung.
8) Erbiumoxyd verdanke ich einerseits Herrn Professor Dr. K. A. Hofmann, andererseits ebenfalls Herrn Auer v. Welsbach.
9) Ytterbiumoxyd von hohem Reinheitsgrade hatte ebenfalls Herr Auer v. Welsbach zur Verfügung gestellt..
10) Scandium und Yttriumoxyd stammten ebenso wie das Lanthanoxyd von Herrn Professor Dr. R. J. Meyer aus Präparaten, die er selbst nach eigener Methode dargestellt hatte; sie waren chemisch rein.

Die erwähnten zum Teil sehr kostbaren Präparate wurden mir von Herr Professor R. J. Meyer für die Untersuchungen

1) G. Eberhard, Publikationen des Astrophysikalischen Observatoriums zu Potsdam, **20** (1909), Nr. 60.

freundlichst überlassen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle wärmsten Dank ausspreche.

Sie zeichneten sich sämtlich durch einen hohen Reinheitsgrad aus, und es ist anzunehmen, daß der geringe Betrag von Verunreinigungen, der in einigen von ihnen noch feststellbar war, auf die Resultate der nachfolgend wiedergegebenen Versuche ohne irgendwie erheblichen Einfluss gewesen ist.

B. Die Herstellung der Oxalate, Chloride und Sulfate.

a) Die Oxalate wurden aus der schwach salpetersauren Lösung der Erden mit chemisch reiner Oxalsäure bei etwa 50^0 gefällt. Die Fällung wurde nach dem Verglühen zu Oxyd und nochmaligem Lösen in Salpetersäure wiederholt. Nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether wurden die Oxalate zu den Löslichkeitsbestimmungen verwendet.

b) Auf die Darstellung der Chloride wurde ganz besondere Sorgfalt verwendet, weil es schwierig ist, diese überaus leicht löslichen Verbindungen in absolut säurefreiem Zustande zu gewinnen, wie es sowohl zum Zwecke der Leitfähigkeitsbestimmungen als auch ganz besonders für die im letzten Kapitel zu beschreibenden Potentialmessungen unerlässlich war. Prüft man die früheren Arbeiten, die sich mit ähnlichen Messungen beschäftigen, in dieser Beziehung, so erscheint bei ihnen die erforderliche völlige Neutralität nicht gewährleistet. Weder Ley [1]), noch Rimbach und Schubert [2]), ebensowenig Denham [3]) geben genaue Angaben über die Darstellung ihrer Präparate, noch Analysen, die die Reinheit derselben kontrollierend feststellen, so daß die normale Zusammensetzung ihrer Chloride nicht völlig sicher erscheint; die Erfahrung lehrt eben, daß die Chloride leicht etwas überschüssige Salzsäure enthalten, von der sie schwer zu befreien sind. Nur Aufrecht [4]) legte bei der Darstellung seiner Chloride besonderes Gewicht auf Säurefreiheit; die von ihm benützte

1) Ley, Ztschr. f. phys. Chem. 30 (1899), 193.

2) Rimbach u. Schubert, Ztschr. f. phys. Chem. 67 (1909), 183.

3) Henry George Denham, Ztschr. f. anorg. Chem. 57 (1908), 378.

4) Arthur Aufrecht, Die Lichtabsorption von Praseodymsalzlösungen im Zusammenhange mit derem Dissoziationszustande in Lösung. Inaug.-Dissertation. Berlin 1904.

Methode stammt von R. J. Meyer und Koß[1] und diente auch als Richtschnur bei der Darstellung der für diese Versuche angewendeten Chloride. Die durch Verglühen von frisch gefälltem Oxalat hergestellten Oxyde wurden in alkoholischer Salzsäure gelöst, die Lösung mit wenigen Tropfen Wasser versetzt und in Eis gekühlt. Sobald eine eingetretene Trübung den Beginn der Kristallisation anzeigte, wurde das Chlorid mit absolut trocknem Aether vollends ausgefällt, mehrere Male mit Aether dekantiert, abgesaugt und mit Aether gewaschen, bis die Reaktion auf Silbernitrat in der Waschflüssigkeit ausblieb. Um nun ganz sicher zu sein, daß dem Chlorid keine freie Salzsäure anhaftete, wurde dieses nochmals und zwar diesmal in neutralem, absolutem Alkohol gelöst, nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser in Eis gekühlt und wieder in derselben Weise wie das erste Mal mit absolut trocknem Aether gefällt, abgesaugt und gewaschen, wobei eine Reaktion auf Silbernitrat gänzlich ausblieb.

Zur Darstellung des Cerchlorids mußte statt des Oxyds, das sich in alkoholischer Salzsäure nicht löst, das Carbonat verwandt werden. Ebensowenig löste sich das höherwertige Oxyd des Praseodyms, das man beim Verglühen des Oxalats als Pr_4O_7 erhält, in alkoholischer Salzsäure, es mußte erst im Verbrennungsrohr unter Durchleiten von Wasserstoff zum dreiwertigen Oxyd reduziert werden, das sich dann in der oben beschriebenen Weise in das Chlorid überführen ließ. Da sich die Oxyde des Yttriums und der untersuchten Elemente aus der Gruppe der Yttererden ebenfalls nur schwer in alkoholischer Salzsäure lösten, wurden sie auf dem Wasserbade in halb konzentrierter halb verdünnter Salzsäure gelöst und, zuletzt unter beständigem Rühren zum Eindampfen und zur Kristallisation gebracht; dann wurden die so gewonnenen Chloride in absolutem neutralem Alkohol gelöst und wie oben beschrieben weiter behandelt. Da das Scandiumchlorid nicht nur in Alkohol, sondern auch in Aether ziemlich löslich ist, konnte es nur auf trocknem Wege gewonnen werden, indem das Oxyd im Verbrennungsofen etwa eine Stunde auf dunkle Rotglut erhitzt wurde, während aus einer Bombe trocknes

[1]) R. J. Meyer u. Koss, Berichte d. chem. Ges. 35 (1902), 2644.

Chlor, das vor dem Eintritt in das Verbrennungsrohr einen Kolben mit Schwefelchlorür passierte, durchgeleitet wurde.

c) Darstellung der Sulfate. Dieselbe Vorsicht wie bei der Darstellung der Chloride ist bei derder Sulfate geboten. Man weiß hauptsächlich durch die Untersuchungen von Brauner und Pavlicek[1]) und von Brauner und Picek[2]), mit welcher Hartnäckigkeit die Sulfate kleine Beträge von Schwefelsäure festhalten, besonders wenn man sie durch Eindampfen der Nitrat- oder Chloridlösungen mit Schwefelsäure darstellt. Diese Fehlerquelle mußte im vorliegenden Falle durchaus vermieden werden. Es wurde deshalb stets von den kristallwasserhaltigen Sulfaten ausgegangen, die durch Fällung mit Alkohol, sorgfältigem Anwaschen und Umkristallisieren leicht vollkommen säurefrei erhalten werden können. Ich verweise in dieser Beziehung auf die Abhandlungen von R. J. Meyer und J. Wuorinen[3]) und R. J. Meyer und M. Weinheber[4]) über die Reindarstellung und das Atomgewicht des Yttriums. Es wurde also im allgemeinen derart verfahren, daß man die neutrale Nitratlösung der Erden mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzte und nun soviel absoluten Alkohol zufügte, bis das wasserhaltige Sulfat möglichst vollkommen auskristallisiert war. Die Kristalle wurden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, bis die Waschflüssigkeit die Reaktion auf Schwefelsäure nicht zeigte. Die Neutralität der wässerigen Lösung einer kleinen Menge des Sulfats wurde mit Methylorange geprüft; trat die Reaktion auf Säure ein, so wurde aus reinem Wasser umkristallisiert, bis die Reaktion verschwunden war. Bei der Darstellung des Scandiumsulfats, das in Wasser sehr leicht löslich ist und aus der wässerigen Lösung mit Alkohol nicht ausgefällt werden kann, konnte diese Methode keine Anwendung finden, es wurde hergestellt durch Kristallisation der schwach schwefelsauren Lösung von Scandiumoxyd und Erhitzen im elektrischen Ofen auf 400°.

1) Brauner u. Pavlicek, Proc. Chem. Soc. 17 (1901), 63; Chem. Centralbl. 1901, I. 1055.

2) Brauner u. Picek, Ztschr. f. anorg. Chem. 38 (1904), 322.

3) R. J. Meyer u. J. Wuorinen, Ztschr. f. anorg. Chem. 80 (1913), 7.

4) R. J. Meyer u. M. Weinheber, Ber. d. Chem. Ges. 46, 2672.

I. Löslichkeit von Oxalaten der seltenen Erden in Schwefelsäure bei 25°.

Die Zusammensetzung der Oxalate der Cerit- und Ytter-erdengruppe entsprach im allgemeinen der Formel $R_2(C_2O_4)_3 . 10H_2O$. Wo sich Abweichungen im Wassergehalt finden, wie beim Ytterbiumoxalat, wird dies im Folgenden besonders begründet werden. Abgesehen von den von Brauner ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen der Oxalate der Ceriterden in $^1/_1$n-Schwefelsäure, die in der Einleitung erwähnt worden sind, verdanken wir genauere Bestimmungen der Löslichkeit bei verschiederner Säurekonzentration O. Hauser und F. Wirth[1]). Sie beziehen sich auf die Oxalate von Lanthan, Cer und Samarium. Sie wurden von mir wiederholt und ergaben einige Abweichungen, die wohl dadurch zu erklären sind, daß die genannten Autoren den Gehalt der gesättigten Lösungen durch Eindampfen derselben und Glühen des Rückstandes bis zur Gewichtskonstanz als Oxyd bestimmten. Es ist wahrscheinlich, daß hierbei — wenigstens bei den stark basischen Erden — die im Rückstand gebildeten Sulfate nicht vollständig zu Oxyd zersetzt worden waren Außerdem liegen Bestimmungen von A. Waßjuchnow[2]) über die Löslichke, des Scandium- und des Neodymoxalates vor; auch ist eine neuere Arbeit von F. Wirth[3]) zu erwähnen, in der die Löslichkeit von Erbium-, Gadolinium- und Yttriumoxalat in Schwefelsäure höherer Konzentration bestimmt wurde. Schließlich finden sich noch bei R. J. Meyer Löslichkeitsbestimmungen am Yttriumoxalat.

Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen.

Die Bestimmungen wurden sämtlich im Thermostaten bei 25° unter ununterbrochenem vierundzwanzigstündigem Rühren vorgenommen. Da bei Bestimmungen in sehr verdünnter Säure der größeren Exaktheit halber größere Mengen zur

[1]) O. Hauser uud F. Wirth, Ztschr. f. anal. Chem. 47 (1998), 389.

[2]) A. Wassjuchnow, Beiträge zur Kenntnis der Komplexbildung und Löslichkeit von Verbindungen seltener Erden. Inaug.-Dissert. Berlin 1912.

[3]) F. Wirth, Ztschr. f, anorg. Chem. 76 (1912), 174.

Untersuchung des gelösten Oxalats verwandt werden mußten, wurden in diesen Fällen Pulverflaschen von etwa 150 ccm Inhalt angewandt, die mit der Säureund dem Oxalat beschickt feststehend im Thermostaten angebracht waren und zwar so, daß der durch einen Stopfen in das Gefäß und die Flüßigkeit direkt hinein reichende Rührer aus Glas nach außen durch Quecksilber vollständig abgedichtet war, so daß eine Veränderung der Normalität der Säure nicht eintreten konnte. Bei Bestimmungen in konzentrierter Säure wurden dickwandige Flaschen mit eingeschliffenen Stopfen verwandt; die eingefetteten Stopfen wurden nach dem Aufsetzen mit Paraffin gut gedichtet und die Flaschen an einen mit entsprechenden Kerben versehenen großen Kork gebunden, der am Ende eines Rührers mit schrägstehnder Achse befestigt war, eine Anordnung, wobei dauernd Bodenkörper und Flüssigkeit durcheinander geschüttelt wurden. Um festzustellen, ob nach 24 Stunden Sättigung erreicht war, wurde wiederholt, nachdem nach 24stündigem Rühren eine Probe zur Untersuchung entnommen worden war, der übrige Teil nach weiterem 24stündigem Rühren ebenfalls untersucht, wobei es sich herausgestellt hatte, daß die Sättigung nach 24 Stunden erreicht war. Nach Beendigung des Rührens ließ man die Gefäße so lange im Thermostaten, bis die über dem Bodenkörper stehende Flüssigkeit klar war, pipettierte dann durch ein Wattefilter ein zur Bestimmung geeignetes Volumen in ein vorher tariertes Wägeglas und wog dann dieses mit dem Inhalt. Bei den Oxalaten der Ceritreihen wurde das in der Schwefelsäure gelöste Oxalat mit etwa n/10- und bei sehr geringer Normalität der Säure mit einer etwa n/40-Lösung von Kaliumpermanganat, deren genauer Titer vorher mit Natriumoxalat festgestellt worden war, titrimetrisch bestimmt. Die Normalität der Schwefelsäure war vorher teils gravimetrisch mit $BaCl_2$, teils titrimetrisch mit NaOH bestimmt worden.

Da im Gegensatz zu den Ceriterden die Sulfate der Yttererden und als Uebergangselement zu diesen auch das des Samariums sich sehr leicht bei der Temperatur des Gebläses in Oxyd überführen lassen, und um die Verunreinigung des kostbaren Materials mit Mangan zu vermeiden, wurden die Oxalate dieser Gruppe nicht mit Kaliumpermanganat titriert, sondern die im Wägeglase abgewogene Lösung wurde in

eine vorher gewogene Alkalischale gespült, auf dem Wasserbade zur Schwefelsäurekonsistenz eingedampft, und nach dem vorsichtigen Entfernen der Schwefelsäuredämpfe auf dem Finknerturm zuerst auf dem Bunsenbrenner, dann auf dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Löslichkeit von Lanthanoxalat I = $La_2(C_2O_4)_3.10H_2O$. t = 25°.

Normalität der H_2SO_4	Gewicht der gesätt. Lsg. g	$KMnO_4$ Titer-3,1015 ccm	100 g d Lösg enthalten $La_2(C_2O_4)_3$ g	Mittelwert
4,838-n	22,7645	34,35	1,339	1,3375 g
	23,5125	34,40	1,336	
3,07-n	34,2739	30,92	0,8007	0,8117 g
	31,3145	29,15	0,8225	
1-n	25,1491	7,60	0,2682	0,2635 g
	58,3787	17,02	0,2588	
0,5012-n	79,3737	12,00	0,1336	0,1344 g
	65,8863	10,08	0,1352	
0,1-n	96,7936	2,91 (Titer d. $KMnO_4$ = 0,7669)	0,0266	0,0266 g
	84,1774	10,30	0,0266	

Hauser und Wirth fanden:

100 g der Lösung enthielten

bei 3,2 n — H_2SO_4 = 1,2689 g Oxalatanhydrid
„ 1/1 n — „ = 0,3962 g „
„ 0,5 n — „ = 0,1628 g „
„ 0,1 n — „ = 0,0346 g „

Da die Kristalle des frisch gefällten Lanthanoxalats unter dem Mikroskop anders aussahen, als diejenigen, die nach 24stündigem Rühren als Bodenkörper zurückgeblieben waren, indem erstere keine scharf definierten Formen zeigten, sondern verfilzt aussahen, letztere dagegen klar begrenzte rechtwinklige Kristalle zeigten, wurde eine Analyse des angewandten

Lanthanoxalats gemacht und zwar so, dass das Lanthan, mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt, als Lanthanoxyd, die Oxalsäure mit $KMnO_4$ titrimetrisch bestimmt wurde.

Analyse des Lanthanoxalats.

a) Angew. Oxalat = 0,2695 g; verbraucht $KNnO_4$ = 22,94 ccm (Titer = 3,105).

Gefunden	Berechnet für $La_2(C_2O_4)_3 . 10\ H_2O$
C_2O_4 = 0,0987 g = 36,64 %	36,57 %

b) Angew. Oxalat = 0,3721 g; gef.: La_2O_3 = 0,1666 g = 0,1421 g La

Gefunden	Berechnet
38,18 %	38,50 %

Controllversuch.

Während zu den eben wiedergegebenen Versuchen Lanthan benützt wurde, das von Herrn Professor R. J. Meyer nach seiner schon oben erwähnten Methode dargestellt worden war, wurde nun eine Controllbestimmung mit Lanthan von der Firma Chenal, Douilhet et Cie. vorgenommen, die ein ähnliches Resultat ergab.

Löslichkeit von Lanthanoxalat II, $La_2(C_2O_4)_3 . 10\ H_2O$ t = 25°.

Normalität der H_2SO_4	Gewicht der gesättg. Lösung g	$KMnO_4$ v. Titer = 3,105 ccm	100 g d. Lösg. enthalten $La_2(C_2O_4)_3$ g	Mittelwert g
1/1 — n	93,4584	28,01	0,2723	0,2724
	69,3640	20,68	0,2725	

Löslichkeit von Ceroxalat, $Ce_2(C_2O_4)_3 . 10\ H_2O$. t = 25°

Normalität der H_2SO_4	Gewicht der gesättg. Lösung g	$KMnO_4$ Titer = 3,1948 ccm	100 g d. Lsg. enthalten $Ce_2(C_2O_4)_3$ g	Mittelwert g
4,833-n	39,6875	56,54	1,3069	1,3074
	31,2897	49,61	1,3079	
2,86-n	49,7144	34,57	0,6533	0,6556
	41,4655	29,74	0,6579	
1-n	82,9431	16,53	0,1828	0,1831
	63,5390	12,71	0,1835	

Normalität der H_2SO_4	Gewicht der gesättg. Lösung g	$KMnO_4$ v. Titer = 0,7659 ccm	100 g d. Lösg. enthalten $La_2(C_2O_4)_3$ g	Mittelwert g
0,5075-n	83,5034 56,2155	32,63 22,21	0,7861 0,0870	0,080
0,1-n	63,2026 53,0044	5,46 4,62	0,0190 0,0192	0,0190

Hauser und Wirth fanden:

100 g der Lösung enthielten

bei 3,22 n — H_2SO_4 = 0,7399 g Oxalatanhydrid
„ 1/1 n — „ = 0,1890 g „
„ 0,5 n — „ = 0,0869 g „
„ 0,1 n — „ = 0,0225 g „

Löslichkeit von Praseodymoxalat. $Pr_2(C_2O_4)_3 . 10H_2O$.
t = 25°

Normalität der H_2SO_4	Gewicht der gesättg. Lösung g	$KMnO_4$ Titer = 3,1948 ccm	100 g d. Lsg. enthalten $Pr_2(C_2O_4)_3$ g	Mittelwert g
4,833-n	40,4495 39,8323	41,40 40,68	0,9401 0,9380	0,9390
2,86-n	49,6411 39,2487	25,65 20,12	0,4746 0,4709	0,4727
1/1-n	87,2873 75,2384	12,84 10,97	0,1351 0,1339	0,1345
0,5075-n	85,8762 83,6689	6,04 5,84	0,0646 0,0641	0,0643
	(Titer — 0,7669)			
0,1-n	65,7100 58,8436	4,61 5,42	0,0154 0,0152	0,0153

Löslichkeit von Neodymoxalat $Nd_2(C_2O_4)_3 . 10H_2O$

$t = 25^0$

Normalität der H_2SO_4	Gewicht der gesättg. Lösung g	$KNnO_4$ Titer = 3,1948 ccm	100 g d. Lsg. enthalten $Nd_2(C_2O_4)_3$ g	Mittelwert g
4,833-n	39,4379	33,24	0,7846	0,7805
	27,9131	23,28	0,7746	
2,86-n	30,9786	13,30	0,3997	0,4061
	38,8137	17,20	0,4125	
1-n	49,0101	6,24	0,1185	0,1173
	52,0338	6,49	0,1161	
0,5-n	40,6208	n/10$KMnO_4$ 6,03	0,0554	0,0552
	44,3510	5,97	0,0549	

Da die Curve der von A. Wassjuchnow[1]) am Neodymoxalat vorgenommenen Löslichkeitsbestimmungen in der Richtung der steigenden Normalität der Säure Unstimmigkeit zeigte, wurde die Bestimmung der Löslichkeit des Neodymoxalats in $^1/_1$ n-, 2,86 n- und 4,833 n- Schwefelsäure noch einmal ausgeführt.

Löslichkeit von Samariumoxalat.

$Sm_2(C_2O_4)_3 . 10 H_2O$. $t = 25^0$.

Normalität der H_2SO_4	Gewicht der gesätt. Lösung g	Gewicht des Oxyds Sm_2O_3 g	100 g d. Lsg. enthalten $Sm_2(C_2O_4)_3$ g	Mittelwert g
$^1/_1$-n	46,1139	0,0540	0,0874	0,0874
	46,8953	0,0539	0,0874	

Hauser und Wirth fanden: 100 g der Lösung enthielten bei $^1/_1$n-H_2SO_4 = 0,1015 g Oxalatanhydrid.

[1]) A. Wassjuchnow, Beiträge zur Kenntnis der Komplexbildung und Löslichkeit von Verbindungen seltener Erden. Inaug.-Diss., Berlin 1912.

Löslichkeit von Gadoliniumoxalat.

$Gd_2(C_2O_4)_3 . 10\ H_2O$. $t = 25^0$.

Normalität der H_2SO_4	Gewicht der gesätt. Lösung g	Gewicht des Oxyds Gd_2O_3 g	100 g d. Lsg. enthalten $Gd_2(C_2O_4)_3$ g	Mittelwert g
1-n	47,4456	0,0302	0,1016	0,1019
	43,1378	0,0265	0,1023	

Löslichkeit von Dysprosiumoxalat.

$Dy_2(C_2O_4)_3 . 10\ H_2O$. $t = 25^0$

Normalität der H_2SO_4	Gewicht der gesätt. Lösung g	Gewicht des Oxyds Dy_2O_3 g	100 g d. Lsg. enthalten $Dy_2(C_2O_4)_3$ g
1-n	48,5046	0,0436	0,1420

Löslichkeit von Erbiumoxalat.

$Er_2(C_2O_4)_3 . 10\ H_2O$. $t = 25^0$.

Normalität der H_2SO_4	Gewicht der gesätt. Lösung g	Gewicht des Oxyds Er_2O_3 g	100 g d. Lsg. enthalten $Er_2(C_2O_4)_3$ g	Mittelwert g
1-n	49,4132	0,0621	0,1966	0,1948
	46,5354	0,0574	0,1930	

Löslichkeit von Ytterbiumoxalat.

$Yb_2(C_2O_4)_3 . 7\ H_2O$. $t = 25^0$.

Normalität der H_2SO_4	Gewicht der gesätt. Lösung g	Gewicht des Oxyds Yb_2O_3 g	100 g d. Lsg. enthalten $Yb_2(C_2O_4)_3$ g
1-n	54,6060	0,0500	0,142

Resultate der Löslichkeitsbestimmungen.

Nach den vorstehend mitgeteilten Löslichkeitsbestimmungen ist die Reihenfolge der Löslichkeiten in $^1/_1$ n-Schwefelsäure folgende:

Löslichkeit der Oxalate von Cerit- und Yttererden in $^1/_1$ n-H_2SO_4 bei $t = 25^0$

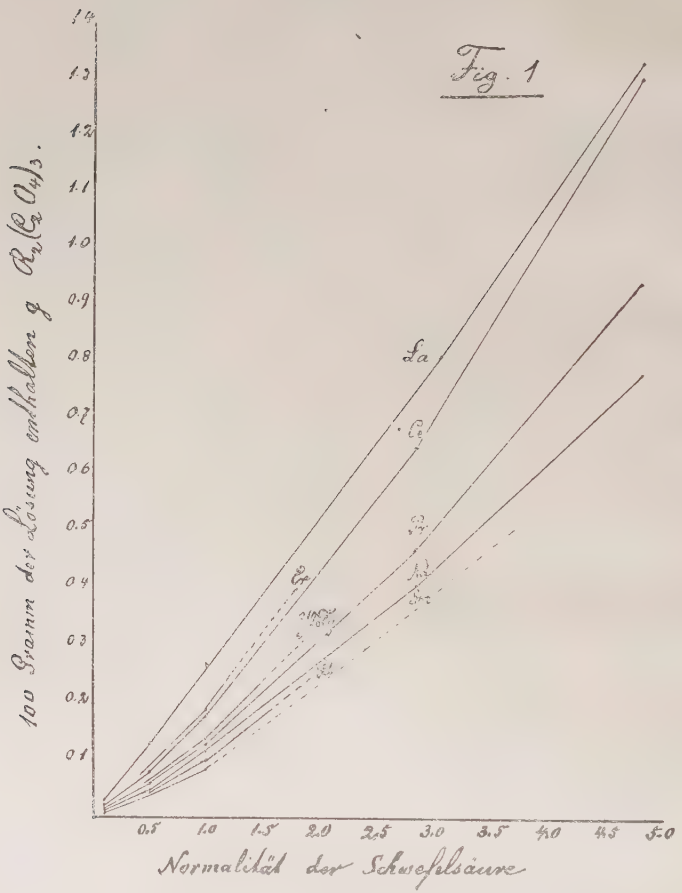
$La_2(C_2O_4)_3$	$Ce_2(C_2O_4)_3$	$Pr_2(C_2O_4)_3$	$Nd_2(C_2O_4)_3$	$Sm_2(C_2O_4)_3$
g	g	g	g	g
0,2725	0,1831	0,1345	0,1173	0,0874

$Gd_2(C_2O_4)_3$	$Dy_2(C_2O_4)_3$	$Er_2(C_2O_4)_3$	$Yb_2(C_2O_4)_3$
g	g	g	g
0,1019	0,140	0,1948	0,142

Man sieht also, daß die Löslichkeit vom Lanthanoxalat dem leichtest löslichen, an in der Reihe der Ceriterden bis zum Samariumoxalat ständig abnimmt, dann wieder vom Gadoliniumoxalat beginnend bis zum Erbiumoxalat steigt und schliesslich beim Ytterbiumoxalat wieder sinkt. Das Minimum der Löslichkeit in der Oxalatreihe liegt also beim Samarium, ähnlich wie es in der Nitratreihe (siehe d. Einleitung) beim Gadolinium liegt. Dieselbe Gesetzmässigkeit gilt auch, wie Wirth[1]) gezeigt hat, für die Löslichkeit der Sulfate in Schwefelsäure. Auch in diesem Falle ist das Gadoliniumsulfat das am schwersten lösliche. Da die Löslichkeit der Verbindungen des dem Gadolinium in der Atomgewichtsreihe folgenden Europiums nicht bekannt ist, so ist es sehr wohl möglich uad sogar wahrscheinlich, dass das wirkliche Minimum bei diesem Element liegt, das dann auch in diesem Sinne die Brücke zwischen den Cerit- und Yttererden bildet. Jedenfalls ergibt sich aus diesen Resultaten, dass die Löslichkeit der Oxalate sich mit dem Atomgewicht der Erdelemente nicht kontinuierlich ändert, sondern dass die Curve, die die Funktion Löslichkeit Atomgewicht darstellt, zwei Hauptknotenpunkte aufweist, den ersten beim Uebergang von den Cerit- zu den Yttererden, wahrscheinlich beim Europium, Minimum I, den zweiten beim Uebergang von den Erbinerden zu den Ytterbinerden, wahrscheinlich beim Thulium, Minimum II. Diese Verhältnisse werden noch klarer durch die beiden beigefügten Curvendiagramme, von denen Figur 1 den Gang der Jsothermen bei wechselnder Säurekonzentration wiedergibt,

[1]) F. Wirth, Ztschr. f. anorg. Chem. 76 (1912), 174.

Figur 2 den Verlauf der Löslichkeit in $^1/_1$ n — Schwefelsäure als Funktion der Atomgewichte durch die ganze Reihe hindurch. Wie ersichtlich hat diese Curve einen ausgesprochenen Charakter.



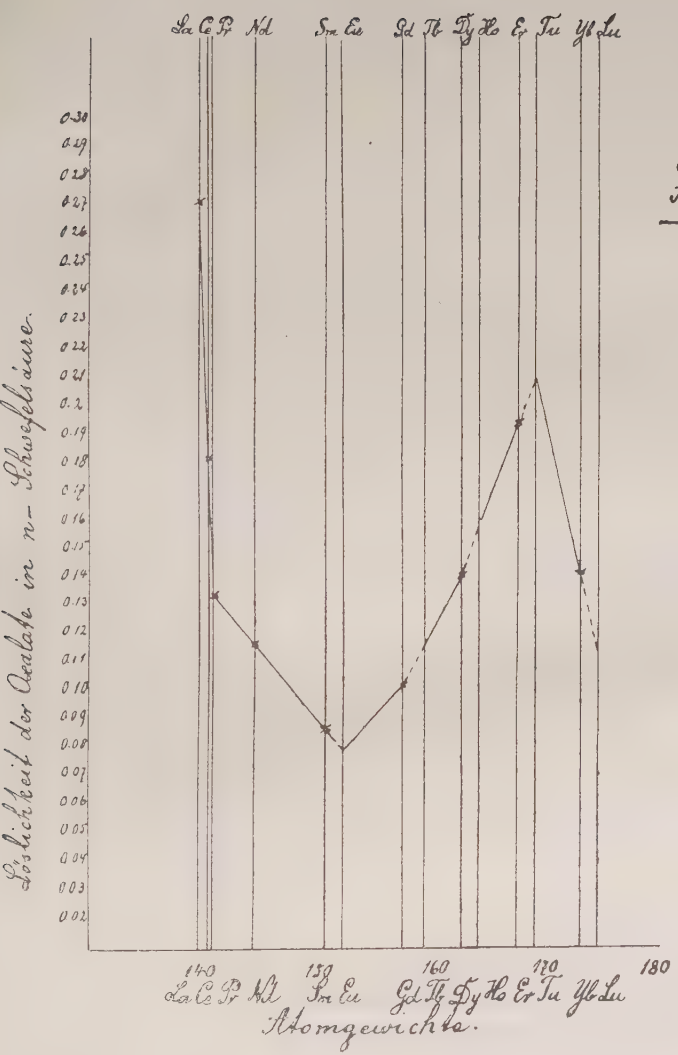

La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
0.30
0.29
0.28
0.27
0.26
0.25
0.24
0.23
0.22
0.21
0.2
0.19
0.18
0.17
0.16
0.15
0.14
0.13
0.12
0.11
0.10
0.09
0.08
0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
Löslichkeit der Oxalate in n- Schwefelsäure.
140
150
160
170
180
La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
Atomgewichte.

Fig 2

II. Elektrische Leitfähigkeit von Chloriden und Sulfaten der seltenen Erden.

In der Literatur liegt bereits eine grössere Reihe von Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit von Chloriden und Sulfaten der seltenen Erden vor, die hier kurz aufgeführt werden mögen:

(1 Lanthanchlorid und -sulfat:	Muthmann, Ber. d. chem. Ges. 31, 1718.
2) Lanthan- und Yttriumchlorid:	Ley, Ztschr. f. phys. Chem. 30 (1899), 193.
3) Chloride und Sulfate von Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym und Samarium:	Aufrecht, Die Lichtabsorption von Praseodymsalzlösungen im Zusammenhang mit ihrem Dissociationszustande in Lösung. Inaug.-Dissert., Berlin 1904.
4) Samarium- und Ytterbiumchlorid:	Rimbach u. Schubert, Ztschr. f. phys. Chem. 67 (1909), 183.
5) Praseodymsulfat:	v. Schéele, Om. Praseodym och nagra af diss förennigar, Upsala 1900.
	Jones u. Reese, Americ. Chem. Journ. 20, 606.
6) Yttriumsulfat:	Jones u. Allen, Americ. Chem. Journ. 18, 321.
7) Ytterbiumsulfat:	A. Cleve, Ztschr. f. anorg Chem. 32, 129.

Wie die angeführten Messungen der früheren Autoren bereits erkennen lassen, sind die Unterschiede in der Grösse und dem Gange der Aequivalentleitfähigkeit nur sehr geringe. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen $R^{\cdots}$ ist annähernd die gleiche. Rimbach und Schubert fanden aus den von ihnen berechneten Leitfähigkeiten Λ_∞ der Chloride bei 25° und der Beweglichkeit der Chlorionen = 75,6:

$Ce^{\cdots}$	$La^{\cdots}$	$Pr^{\cdots}$	$Nd^{\cdots}$	$Sm^{\cdots}$	$Y^{\cdots}$	$Yb^{\cdots}$
72,1	67,3	71,4	71,1	71,7	59,6	80,4

Man wird dementsprechend nicht erwarten dürfen, daß die geringen Differenzen, die die Verbindungen der seltenen Erden in chemischer Beziehung zeigen, in ihrer Leitfähigkeit deutlich zum Ausdruck kommen werden. Ley hat zuerst darauf hingewiesen, daß bei den von ihm untersuchten Chloriden des Lanthans und Yttriums eine hydrolytische Spaltung bis zur Verdünnung $v = 1024$ kaum zu erkennen ist, was mit der Tatsache im Einklang steht, daß die Elemente der seltenen Erden unter allen dreiwertigen Elementen die stärksten Basenbildner sind. Nach der Ostwald-Waldenschen Regel zeigen normal dissociierte und analog gebaute Salze zwischen zwei gleichen Verdünnungen eine annähernd konstante Differenz. So ist z. B.

$$^{\Lambda}1024-32 = C \cdot n_1 \cdot n_2$$

wo n_1 und n_2 die Wertigkeiten des Kations und Anions und C eine Konstante ist, deren Wert nahe bei 10 liegt. Für die Chloride nicht hydrolysierender dreiwertiger Metalle soll aber diese Differenz annähernd gleich 30 sein. Experimentell ergibt sich nach Ley's Messungen für $LaCl_3$: $^{\Lambda}1024-32 = 25{,}7$, für YCl_3 ungefähr 25. Die Werte sind also noch kleiner als die genannte Regel verlangt.

Im Folgenden gebe ich die von mir ausgeführten Messungen an Chloriden und Sulfaten der seltenen Erden wieder. Ueber Herkunft und Darstellung der Salze ist bereits in der Einleitung berichtet worden, und es wird auf dieselben nur da näher eingegangen, wo Abweichungen von der beschriebenen Methode erforderlich waren.

Ausführung der Leitfähigkeitsbestimmungen.

Zur Messung der Leitfähigkeit der Lösungen wurde die Wheatstonesche Brücke in der von Kohlrausch-Ostwald vorgeschlagenen Anordnung benutzt. Das Elektrolytgefäss bestand aus einem in einem Korkstativ befestigten zylindrischen Glasgefäß von etwa 80 ccm Inhalt, in welches die beiden durch einen fest aufsitzenden Deckel hindurchgeführten, aus platinierten Platin bestehenden Elektrodenscheiben hineinreichten, deren Durchmesser wenig geringer als

der des Glasgefässes war; das Gefäss war im Thermostaten stehend angebracht, der auf 25° erhalten wurde. Die Widerstandskapazität des Elektrolytgefässes wurde mit einer Lösung von 0,1 n-Kaliumchlorid bestimmt; eine wiederholte Prüfung, auch nach Schluss der Versuche, ergab den gleichen Wert. Die Ausgangslösung, deren Volumen jedes Mal 50 ccm betrug, wurde in der Weise verdünnt, dass 25 ccm einer auf Einlauf geaichten Pipette dem Gefäss entnommen und durch Leitfähigkeitswasser, das auf 25° erwärmt worden war, mit einer auf Ausfluss geaichten Pipette ersetzt wurde. Bei jeder Verdünnung wurde vor der Messung 5 bis 10 Minuten gewartet, um die Konstanz der Temperatur zu erreichen.

Die Ausgangslösung, im allgemeinen von der Konzentration v = 16, wurde durch direktes genaues Abwägen der kristallisierten Salze hergestellt. In manchen Fällen wurde die Zusammensetzung der Salze durch Analyse gesichert, in anderen wurde die Konzentration der Ausgangslösung ebenfalls durch Analyse kontrolliert. Dagegen werden in den früheren Leitfähigkeitsbestimmungen an Chloriden an keiner Stelle Angaben über kontrollierende Analysen weder der Salze noch der Ausgangslösungen gemacht.

1. Leitvermögen der Chloride.

a) Lanthanchlorid $LaCl_3 7H_2O$.

Analyse des Lanthanchlorids.

1. Substanz angewandt = 0,4488 g, gef. La_2O_3 = 0,2009 g,
   La = 0,1713 g.
2. Substanz angewandt = 0,1459 g, gef. AgCl = 0,5129 g,
   Cl = 0,1269 g

Gefunden:	Berechnet für $LaCl_3 7H_2O$
La = 38,04%	La = 37,43%
Cl = 28,46 „	Cl = 28,64 „
*) H_2O = 33,50 „	H_2O = 33,93 „
*) aus der Differenz	100 %

Aequivalentleitfähigkeit von Lanthanchlorid.

$LaCl_3 . 7H_2O$, M = 371,49

$^1/_3\ LaCl_3 7H_2O$ = 123,83

v = 1

t = 25°

	v	16	32	64	128	256	512	1024	$\Lambda_{1024-32}$
I	Λ	105,80	112,57	119,83	124,93	130,22	135,52	139,41	26,84
II	Λ	105,23	112,28	110,34					

Nach Schluß der gesamten Leitfähigkeitsbestimmungen wurde zur Kontrolle noch einmal an einem Lanthanchlorid, das frisch bereitet worden war, die Leitfähigkeit in einer Verdünnung von n/8 und n/16 bestimmt.

t = 25°.

III	v	8	16
	Λ	98,64	105,67

Zum Vergleich seien die Bestimmungen von Ley angeführt:

t = 25°

v = 1

v	32	64	128	256	512	1024	$\Lambda_{1024-23}$
Δ	105,8	112,1	118,0	123,4	127,3	131,5	25,7

Aufrecht fand:

v = 1

t = 25°

v	21,32	42,64	85,28	170,56	341,12	682,24	1364,48	$\Lambda_{1024-32}$
Λ	101,7	108,6	114,9	122,3	126,5	131,9	136,4	30,2

Diese Werte sind wesentlich niedriger, was wahrscheinlich durch nicht völlig normale Zusammensetzung veranlaßt ist. Es ist anzunehmen, daß meine Bestimmungen, bei denen auf normale Zusammensetzung und neutrale Reaktion der Chloride besondere Aufmerksamkeit verwendet wurde, die richtigeren sind. Außerdem stimmen Messungen an Substanzen unabhängiger Darstellung auf das beste mit einander überein

b. Aequivalentleitfähigkeit von Neodymchlorid.

$NdCl_3 . 6H_2O$, M = 358,77

$^1/_3\ NdCl_3 . 6H_2O$ = 119,59

v = 1

t = 25°

v	16	32	64	128	256	512	1024	$\Lambda_{1024-32}$
Λ	105,54	112,77	119,91	125,41	129,56	134,03	138,83	26,06

Da es beim Abwägen schien, als ob die Substanz hygroskopisch sei, wurde in der n/16-Ausgangslösung der Gehalt an Neodym durch Analyse festgestellt.

Angewandte Substanz: 39 ccm der n/16-Lösung:

Gef. = 0,1366 g Nd_2O_3

Gefunden:	Berechnet für eine n/16-Lösung
0,1171 g Nd	0,1172 g Nd

Aufrecht findet für Neodymchlorid:

v = 1
t = 25°

v	32	64	128	256	512	1024	Δ 1024—32
Λ	107,74	115,97	124,12	129,56	134,35	139.17	31,43

Diese Worte sind durch Interpolation aus den von Aufrecht gegebenen berechnet.

c) Aequivalentleitfähigkeit des Praseodymchlorids

$PrCl_3 . 6H_2O$, M = 355,07
$^1/_3PrCl_3 . 6H_2O$ = 118,36

I. Analyse des Salzes.

1. Substanz angewandt = 0.2974 g
gef. Pr_4O_7 = 0,1442 g; Pr = 0,1203 g
2. Substanz angewandt = 0,3071 g
gef. AgCl = 0,3718 g; Cl = 0,0920 g

Gefunden:	Berechnet für $PrCl_3 . 6H_2O$
Pr = 40,44 %	Pr = 39,61 %
Cl = 29,95 „	Cl = 29,97 „
*) H_2O = 29,63 „	H_2O = 30,42 „
*) aus der Differenz	100 %

Da die Ausgangslösung für die Leitfähigkeitsbestimmung des Praseodymchlorids schon vor der eben mitgeteilten Analyse gemacht war, wurde nun nochmals das Praseodym in der angewandten Lösung bestimmt.

II. Analyse der Lösung.

Angewandte Substanz: 39,90 ccm der Ausgangslösung welche auf 100 ccm 0,7771 g Praseodymchlorid enthielt:

Gef. = 0,15,04 g Pr_4O_7 = 0,1313 g Pr

Gefunden:	Berechnet für $PrCl_3 . 6H_2O$
Pr = 40,43 %	Pr = 39,61 %

$t = 25^0$

$v = 1$

v	16	32	64	128	256	512	1024	$\Delta_{1024-32}$
Λ	104,66	113,75	120,96	125,86	131,12	134,11	140,29	26,54

d. Aequivalentleitfähigkeit von Cerochlorid.

$CeCl_3 . 7H_2O$, $M = 372,63$

$^1/_3\, CeCl_3 . 7H_2O = 124,21$

Analyse zur Bestimmung des Cers.

Angewandte Substanz = 0,3881 g, gef. $CeO_2 = 0,1773$

Gefunden: Ce = 0,1444 g

Berechnet für $CeCl_3 . 7H_2O$: Ce = 0,1452 g

$t = 25^0$.

$v = 1$

v	16	32	64	128	256	512	1024	$\Delta_{1024-32}$
Λ	104,10	111,46	118,47	123,83	129,53	133,89	138,27	26,81

Es wurde an einer n/16-, n/256-, n/512- und n/1024-Lösung die Leitfähigkeit nochmals bestimmt, und sie ergab dieselben Werte.

Aufrecht giebt für Cerochlorid folgende Werte an:

$t = 25^0$

$v = 1$

v	31,43	62,86	125,72	251,44	502,88	1005,76	$\Delta_{1005,76-31,43}$
Λ	107,5	114,2	121,1	126,7	131,0	136,0	28,5

2. Aequivalentleitfähigkeit von Yttriumchlorid.

$YCl_3 . 6H_2O$; $M = 303,13$

$^1/_3\, YCl_3 . 6H_2O = 101,043$

Bestimmung des Yttriums.

Angewandte Substanz 0,3158 g;

Gefunden: 0,1188 g Y_2O_3

Berechnet für $YCl_3 . 6H_2O$: 0,1187 g Y_2O_3

$t = 25^0$

$v = 1$

v	16	32	64	128	256	512	1025	$\Delta_{1024-32}$
Λ	102,41	109,39	116,04	121,93	126,56	130,99	135,15	26,12

Ley giebt für Yttriumchlorid folgende Werte an:

t — 25°
v — 1

v	33,1	66,2	132,4	264,8	529,6	1059,2	Λ1059,2-33,1
Λ	99,0	105,0	110,5	115,7	119,8	123,7	28,7

Die wahrscheinlichen Gründe für die Abweichungen der beiden Reihen wurden schon oben beim Lanthanchlorid erörtert.

f) Aequivalentleitfähigkeit des Scandiumchlorids.

$ScCl_3$; M = 151,28
(bei Annahme des Atomgewichts für Sc = 44,9)
$^1/_3$ $ScCl_3$ = 50,43

Analyse der Lösung.

1. Angewandte Substanz 50 ccm der Ausgangslösung;
gef 0,0670 g Sc_2O_3 = 0,0437 g Sc.
2. Angewandte Substanz: 50 ccm der Ausgangslösung
titrimetrisch gef. 00992 g Cl

Gefunden	Berechnet für $ScCl_3$
Sc = 30,57 %	Sc = 29,68 %
Cl = 69,43 „	Cl = 70,32 „

t = 25°
v = 1

	v	16	32	64	128	256	512	1024	Λ1024-32
I	Λ	96,49	104,20	111,52	118,47	125,80	133,07	142,03	37,83
II	„	95,36	103,26	110,52	118,47	125,80	133,07	141,82	38,56

Tabelle der Aequivalentleitfähigkeit von Chloriden der seltenen Erden.

v = 1
t = 25°

	v	16	32	64	128	256	512	1240	Λ1024-3
Scandium	Λ	95,92	103,73	110,87	118,47	125,80	133,07	141,92	38,19
Yttrium	„	102,41	109,39	116,04	121,93	126,56	130,99	135,51	26,12
Lanthan	„	105,80	112,57	119,83	124,93	130,22	135,52	139,41	26,84
Cer	„	104,10	111,46	118,47	123,83	129,53	133,89	138,27	26,81
Praseodym	„	104,66	113,75	120,96	125,86	131,12	134,11	140,29	26,54
Neodym	„	105,54	112,77	119,91	125,41	129,56	134,03	138,83	26,06

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß für die Chloride von Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym und Yttrium in Uebereinstimmung mit Ley die normale Differenz 26 für $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$ gefunden wird. Ein Einfluß durch Hydrolyse läßt sich also nicht erkennen. Wie die im letzten Kapitel dieser Arbeit mitgeteilten Bestimmungen des Hydrolysengrades dieser Salze zeigen, ist derselbe auch tatsächlich so gering, daß er in den Resultaten der verhältnismäßig wenig empfindlichen Leitfähigkeitsmethode nicht zum Ausdruck gelangen kann. Eine Ausnahme macht nur das Scandiumchlorid; hier ist die Differenz $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$ erheblich größer, nämlich = 38,19.

Versucht man aus dieser Erhöhung des normalen Wertes den Hydrolysengrad annähernd zu berechnen, so ergibt sich Folgendes: Ist Λ_{1024} die bei v = 1024 gemessene Aequivalentleitfähigkeit, Λ_1 die Leitfähigkeit des nicht hydrolysierten Salzes bei v = 1024 und Λ_2 die Leitfähigkeit der Chlorwasserstoffsäure bei unendlicher Verdünnung ($\Lambda\infty$ HCl = 39,5), so ist:

$$100\ x\ (\text{der prozentische Hydrolysengrad}) = \frac{\Lambda_{1024} - \Lambda_1}{\Lambda_2 - \Lambda_1}$$

Λ_1 erhält man annähernd durch Addition der normalen Differenz 26 zum gefundenen Werte von Λ_{32}[1]).

Für das Scandiumchlorid ergibt sich hiernach die prozentische Hydrolyse, 100 x = 4,59 %.

2. Leitvermögen der Sulfate.

a) Lanthansulfat.

Bestimmung des Wassergehaltes der Substanz.

Der Wassergehalt des nach dem in der Einleitung angegebenen Verfahren dargestellten Salzes war durch Erhitzen im elektrischen Ofen auf 400° bis zur Gewichtskonstanz bestimmt worden:

Angewandte Substanz: 0,2171 g; gef. 0,1722 g wasserfreies $La_2(SO_4)_3$

[1]) Die hier zugrunde liegende Annahme, dass $\Lambda_{32} + 26$ den normalen, d. h. nicht durch Hydrolyse beeinflussten Wert für Λ_{1024} gebe, ist natürlich nicht streng richtig, da sie voraussetzt, dass bei v = 32 überhaupt noch keine Hydrolyse eingetreten ist, was zweifellos nicht zutrifft; immerhin ist bei v = 32 die Hydrolyse noch sehr gering, wie aus dem letzten Abschnitt der Arbeit zu ersehen sein wird.

Gefunden	Berechnet für $La_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$
$La_2(SO_4)_3 = 0{,}1722$ g	$La_2(SO_4)_3 = 0{,}1731$ g

Aequivalentleitfähigkeit von Lanthansulfat.

$La_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$; M = 710,21
$^1/_6$ $La_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$ = 118,37
t = 25°
v = 1

v	32	64	128	256	512	1024	$\Lambda_{1024-32}$
Λ	35,43	42,45	50,46	61,10	73,04	87,30	51,87

Aufrecht fand:

v = 1
t = 25°

v	33,86	67,72	135,44	270,88	541,76	1083,52	$\Lambda_{1083,52-33,86}$
Λ	43,58	50,30	58,49	68,89	80,93	96,26	52,68

b) Cerosulfat.

Analyse des Cerosulfats.

Durch Erhitzen der Substanz im elektrischen Ofen wurde der Wassergehalt und durch Glühen auf dem Gebläse das Cer als CeO_2 bestimmt.

Angewandte Substanz = 1,3832 g; gef. $Ce_2(SO_4)_3$ = 1,1026 g
CeO_2 = 0,6681 g
Ce = 0,5440 g

Gefunden	Berechnet für $Ce_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$
H_2O = 20,28%	H_2O = 20,20%
Ce = 39,27 „	Ce = 39,36 „
*) SO_4 = 40,45 „	SO_4 = 40,44 „
*) aus der Differenz	100%

Aequivalentleitfähigkeit des Cerosulfats.

$Ce_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$; M = 712,71
$^1/_6$ $Ce_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$ = 118,76
v = 1
t = 25°

v	16	32	64	128	256	512	1024	$\Lambda_{1024-32}$
Λ	29,26	35,14	41,95	49,93	60,18	72,72	87,09	51,95

Aufrecht fand:

$v = 1$

$t = 25^0$

v	33,00	66	132	264	528	1056	$\Lambda_{1056-33}$
Λ	45,66	53,71	63,63	74,09	87,17	100,90	55,24

c) Praseodymsulfat,

Bestimmung des Wassergehaltes.

Angewandte Substanz = 0,2313 g

Gefunden: Berechnet für $Pr_2(SO_4)_3 . 8H_2O$

$Pr_2(SO_4)_3 = 0,1849$ g $Pr_2(SO_4)_3 = 0,1846$ g

Aequivalentleitfähigkeit des Praseodymsulfats.

$Pr_2(SO_4)_3 . 8H_2O$; M = 713,41

$^1/_6\, Pr_2(SO_4)_3 = 118,90$

$v = 1$

$t = 25^0$

v	32	64	128	256	512	1024	$\Lambda_{1024-32}$
Λ	34,73	42,18	50,69	59,51	73,34	86,95	52,22

Aufrecht gibt folgende Werte an:

$v = 1$

$t = 25^0$

v	27,68	55,36	110,72	221,44	442,88	885,76	$\Lambda_{885,76,27,68}$
Λ	42,05	49,14	58,41	67,40	78,41	92,70	50,65

v. Schéele fand:

$v = 1$

$t = 25^0$

v	19,61	49,03	98,06	196,12	246,16	490,33	980,6
Λ	28,24	36,30	48,79	52,85	55,24	67.23	80,43

d) Aequivalentleitfähigkeit des Neodymsulfats.

$Nd_2(SO_4)_3 . 8H_2O$; M = 720,81

$^1/_6\, Nd_2(SO_4)_3 . 8H_2O = 120,13$

$v = 1$

$t = 25^0$

v	32	64	128	256	512	1024	$\Lambda_{1024-32}$
Λ	37,78	44,94	53,73	63,83	76,71	91,65	53,87

Aufrecht gibt folgende Werte an:

$v = 1$

$t = 25^0$

v	33,47	66,94	133,88	267,76	535,52	1071,04	$\Lambda_{1071-33}$
Λ	40,61	48,15	47,12	62,23	80,21	95,95	55,34

e) Samariumsulfat.

Bestimmung des Wassergehalts.

Angewandte Substanz = 0,2120 g

Gefunden	Berechnet für $Sm_2(SO_4)_3 . 8H_2O$
$Sm_2(SO_4)_3 = 0{,}1704$ g	$Sm_2(SO_4)_3 = 0{,}1704$ g

Aequivalentleitfähigkeit des Samariumsulfats.

$Sm_2(SO_4)_3 . 8H_2O$, M = 733,01

$^1/_6\ Sm_2(SO_4)_3 = 122{,}17$

v = 1

t = 25°

v	32	64	128	256	512	1024	$\Lambda_{1024-32}$
Λ	36,29	43,45	52,26	63,03	74,85	89,09	52,80

Aufrecht fand folgende Werte

v = 1

t = 25°

v	31,35	62,70	125,40	250,80	501,60	1003,20	$\Lambda_{1003-31}$
Λ	37,17	43,49	51,59	61,39	72,76	89,24	52,07

f) Gadoliniumsulfat.

Bestimmung des Wasergehalts.

Angewandte Substanz = 0,2018 g

Gefunden	Berechnet für $Gd_2(SO_4)_3 . 8H_2O$
$Gd_2(SO_4)_3 = 0{,}1624$ g	$Gd_2(SO_4)_3 = 0{,}1629$ g

Aequivalentfähigkeit von Gadoliniumsulfat.

$Gd_2(SO_4)_3 . 8H_2O$; M = 746,81

$^1/_6 Gd_2(SO_4)_3 . 8H_2O = 124{,}47$

v = 1

t = 25°

v	32	64	128	256	512	1024	$\Lambda_{1024-32}$
V	37,17	44,19	52,26	63,03	74,61	88,02	50,85

g) Erbiumsulfat

Bestimmung des Wassergehalts.

Angewandte Substanz = 0,1917 g

Gefunden	Berechnet für $Er_2(SO_4)_3 . 8H_2O$
$Er_2(SO_4)_3 = 0{,}1556$ g	$Er_2(SO_4)_3 = 0{,}1557$ g

Aequivalentleitfähigkeit des Erbiumsulfats.

$Er_2(SO_4)_3 . 8H_2O$, M = 767,01

$^1/_6\ Sm_2(SO_4)_3$ = 127,83

v = 1

t = 25°

v	32	64	128	256	512	1024	$\Lambda_{1024-32}$
Λ	42,44	50,59	59,40	70,72	82,96	96,59	54,15

h) Yttriumsulfat.

Analyse des Yttriumsulfats.

Angewandte Substanz = 0,3176 g gef. $Y_2(SO_4)_3$ = 0,2433 g

Y_2O_3 = 0,1205 g

Y = 0,0949 g

Gefunden		Berechnet für $Y_2(SO_4)_3 . 8H_2O$	
H_2O	= 23,35 %	H_2O	= 23,62 %
Yttrium	= 29,87 „	Yttrium	= 29,11 „
*) SO_4	= 46,78 „	SO_4	= 47,27 „
			100 %

*) aus der Differenz

Aequivalentleitfähigkeit des Yttriumsulfats.

$Y_2(SO_4)_3 . 8H_2O$; M = 610,21

$^1/_6\ Y_2(SO_4)_3 . 8H_2O$ = 101,70

v = 1

t = 25°

v	16	32	64	128	256	512	1024	$\Lambda_{1024-32}$
V	32,20	38,30	45,69	54,54	65,28	78,19	91,75	53,45

1. Scandiumsulfat.

Bestimmung des Scandiums.

Angewandte Substanz = 0,8187 g $Sc_2(SO_4)_3$

Gefunden		Berechnet für $Sc_2(SO_4)$	
Sc_2O_3	= 0,2988 g	Sc_2O_3	= 0,2986 g

Aequivalentleitfähigkeit des Scandiumsulfats.

$Sc_2(SO_4)_3$; M = 378,11

$^1/_6\ Sc_2(SO^4)_3$ = 63,02

v = 1

t = 25°

v	16	32	64	128	256	512	1024	$\Lambda_{1024-32}$
Λ	23,96	28,29	33,77	40,06	47,67	57,60	72,14	43,85

Tabelle der Aequivalentleitfähigkeit von Sulfaten der seltenen Erden,

	v	32	64	128	256	512	1024	Λ 1024-32
Scandium	Λ	28,29	33,77	40,06	47,67	57,60	72,14	43,85
Yttrium	„	38,30	45,69	54,54	65,28	78,19	91,75	53,45
Lanthan	„	35,43	42,45	50,46	61,10	73,04	87,30	51,87
Cer	„	33,14	41,95	49,93	60.18	72,72	87,09	51,95
Praseodym	„	34,73	42,18	50,69	59,51	73,34	86,95	52,22
Neodym	„	37,78	44,94	53,73	63,83	76,71	91,65	53,87
Samarium	„	36,29	43,45	52,26	63,03	74,85	89,09	52·80
Gadolinium	„	37,17	44,19	52,26	63,03	74,61	88,02	50,85
Erbium	„	42,44	50,59	59,40	70,72	82,96	96,59	54,15

Aus der obenstehenden Tabelle sehen wir, daß, während die Leitfähigkeiten der Sulfate aller untersuchten Elemente, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Yttrium, Gadolinium und Erbium in der Differenz $\Lambda_{1024-32}$ sich im Mitttel = 52,65 dem normalen Werte von Salzen mit dreiwertigem Kation und zweiwertigem Anion nähern, das Scandium wieder wie bei den Chloriden das einzige Element ist, das davon abweicht. Es zeigt für $\Lambda_{1024-32}$ den abnorm niedrigen Wert 43,85. Vergleicht man damit noch die Differenzen $\Lambda_{1024-32}$, die für Sulfate anderer dreiwertiger Elemente gefunden wurden, z. B. von Walden[1]) für $Cr_2(SO_4)_3$ = 60,7 und für $Al_2(SO_4)_3$ = 56,1, so ist man dazu gezwungen, den abnorm niedrigen Wert beim Scandium auf eine innere Komplexbildung zurückzuführen, da der Ein-

[1]) Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 1 (1887), 529.

fluß einer etwaigen hydrolytischen Spaltung sich in entgegengesetzter Richtung geltend machen müßte. Es wurden deshalb Versuche unternommen, um eine solche Komplexbildung durch Feststellung der Wanderungsrichtung der Jonen in den Chloriden resp. Nitraten einerseits, den Sulfaten der seltenen Erden andererseits direkt nachzuweisen.

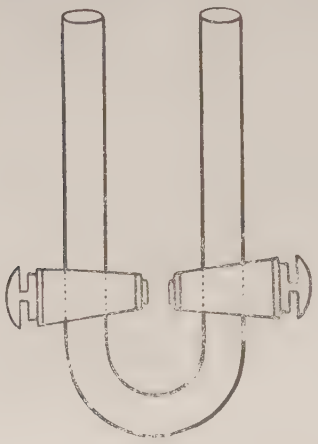
III. Die Wanderungsrichtung der Jonen in den Lösungen der Chloride (Nitrate) und Sulfate der seltenen Erden.

Die Vermutung, die sich auf Grund der Bestimmung der Leitfähigkeit beim Scandiumsulfat ergab, daß diesem nämlich eine komplexe Konstitution zukommt, findet zunächst eine gewisse Bestätigung in dem chemischen Verhalten des Scandiumsulfats und der Sulfate der seltenen Erden überhaupt. Diese sind als Hydrate im allgemeinen schwer löslich und durch Alkali nur schwer zersetzbar. Speziell beim Scandiumsulfat hat sich ergeben, daß sowohl die Fällung seiner Lösung mit Oxalsäure als auch mit Natriumthiosulfat im Gegensatz zur Lösung der Chloride und Nitrate stark behindert wird. Während das Chlorid und Nitrat durch Oxalsäure schnell und vollständig in der bei den seltenen Erden üblichen Weise gefällt wird, tritt die Fällung in der Lösung des Sulfats nur langsam und unvollständig ein; die Fällung mit Thiosulfat versagt sogar zum größten Teil. Diese Erscheinungen deuten also ebenso wie die Resultate der Leitfähigkeitsbestimmungen auf Komplexbildung hin. Zur weiteren Bestätigung dieser wichtigen Frage wurden nunmehr Ueberführungsversuche in Chlorid- und Nitratlösungen einerseits und in Sulfatlösungen der seltenen Erden andererseits ausgeführt. Aus der Wanderungsrichtung konnte dann ein Schluß auf die fragliche Komplexbildung gezogen werden.

Die Versuche wurden in dem von Alfred Coehn[1]) konstruierten kleinen Ueberführungsapparat ausgeführt, der aus der beistehenden Figur ohne weiteres verständlich ist. Die zu prüfende Lösung wird in den Apparat bei offenen

[1]) Alfred Coehn, Ztschr. f. Elektroch. 15 (1909), 653.

Hähnen so hoch eingefüllt, daß sie über den Hähnen steht; dann werden diese geschlossen, die Schenkel von der überstehenden Flüssigkeit entleert, sorgfältig mit destilliertem Wasser gespült und mit der entsprechenden verdünnten Säure — beim Chlorid Salzsäure, beim Nitrat Salpetersäure und beim Sulfat Schwefelsäure — gleich hoch gefüllt. Der Apparat wurde dann festgeklemmt und die Elektroden, die aus kleinen, flach gewundenen Platinspiralen bestanden, gerade unter das Flüssigkeitsniveau eingeführt. Nach erfolgtem Niveauausgleich wurden die Hähne langsam geöffnet und der Strom, der eine Intensität von 30 bis 50 Milliampères hatte, geschlossen. Die Versuche wurden 4 bis 6 Stunden in Gang erhalten; dann wurden die Lösungen aus beiden Schenkeln zugleich in zwei neben einander stehende Bechergläser gegossen, mit Wasser nachgespült und in dem Inhalt der Gläser durch Behandlung mit Ammoniak der Gehalt an seltenen Erden in der anodischen und in der kathodischen Flüssigkeit festgestellt.



Um den Apparat auf seine Zuverlässigkeit in Bezug auf die möglichste Vermeidung von Diffusion an der Grenze der übereinander geschichteten Flüssigkeiten zu prüfen, wurde in ganz analoger Weise ein Ueberführungsversuch mit verdünnter Kupfersulfatlösung angestellt. Hierbei zeigte sich, daß die Blaufärbung ausschließlich im Kathodenschenkel aufstieg, während die Anodenflüssigkeit nach vollendetem Versuch auch auf Zusatz von Ammoniak vollkommen farblos blieb, ein Beweis dafür, daß wesentliche Störungen durch Diffusion bei vorsichtigem Arbeiten mit diesem Apparat nich zu befürchten sind.

Die Wanderungsrichtung der Jonen wurde untersucht an den Chloriden oder Nitraten und an den Sulfaten von Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym und als Vergleichsbestimmung auch am Aluminiumsulfat Ueber die Darstellung der untersuchten Salze wurde in der Einleitung,

über Analysen in dem Kapitel über die Leitfähigkeitsbestimmungen berichtet.

Während der Versuche wurde häufig die Beobachtung gemacht, daß nach Ablauf einiger Stunden die Spannung stark anstieg, wobei an der Kathode eine lebhafte Gasentwicklung einsetzte; eine Abscheidung von Hydroxyd an der Elektrode wurde nicht beobachtet; die Elektrolyse kam dann fast völlig zum Stillstand, indem die Stromintensität auf minimale Werte sank. Dieser Vorgang ist offenbar durch Polarisationserscheinungen an den Elektroden zu erklären.

Als Gesamtergebnis der unten angeführten Einzelversuche muß festgestellt werden:

1. Bei den Chloriden und Nitraten der untersuchten Salze war die Wanderungsrichtung ihrer Jonen durchaus normal, d. h.: Die Gesamtmenge des überführten Metalls wurde im kathodischen Schenkel gefunden, während an der Anode höchstens Spuren davon festgestellt werden konnten.

2. Im Gegensatz zu den Chloriden und Nitraten der untersuchten seltenen Erden zeigten die Sulfate sämtlich in der Wanderungsrichtung ihrer Jonen ein unregelmäßiges Verhalten und somit eine mehr oder weniger stark ausgesprochene Neigung zur Komplexbildung. Ein mehr oder weniger großer Anteil des Metalls wanderte in diesem Fall an die Anode, woraus auf die Gegenwart komplexer Jonen $Me(SO_4)_X$ in den Lösungen der Sulfate zu schließen ist. Der Grad dieser Komplexbildung hängt natürlich von dem positiven Charakter der betreffenden Erde ab. Dies kommt in den weiter unten mitgeteilten Versuchsresultaten deutlich zum Ausdruck Wir finden nämlich, daß der an die Anode übergeführte Anteil bei weitem am größten beim Scandium und beim Thorium, d. h. bei den am schwächsten basischen Erden ist, während bei den stärker basischen Erden der an die Kathode gewanderte Anteil überwiegt.

Eine scheinbare Ausnahme hiervon macht das Cer. Dies beruht aber auf dem sekundären Vorgange der Oxydation des Ceroions zum Ceriion, welches, wie bekannt, anodisch wandert. Aeußerlich wurde dieser Vorgang durch die für das Ceriion charakteristische Gelbfärbung an der Anode kenntlich.

Zum Schluß wurde als Vergleich noch ein Versuch mit Aluminiumsulfat gemacht, das sich aber regulär verhielt. Im Gegensatz zu Scandium und den anderen dreiwertigen seltenen Erden war die Base nur nach der Kathode gewandert, denn die anodische Flüssigkeit zeigte keine Spur von Aluminium.

Analytische Bestimmung der Wanderungsrichtung der Jonen bei seltenen Erden.

1. Scandium.

a) Scandiumchlorid.

Der untere Teil des U-Rohres enthielt eine $2\,^0/_0$ige neutrale Lösung von Scandiumchlorid, die Schenkel mit Salzsäure angesäuertes Wasser.

Anodische Lösung:	Kathodische Lösung:
kein Scandium	0,0109 g Sc_2O_3

b) Scandiumnitrat.

Der untere Teil des Rohres enthielt eine $2^1/_2\,^0/_0$ige neutrale Lösung von Scandiumnitrat, die Schenkel mit Salpetersäure angesäuertes Wassser.

Anodische Lösung:	Kathodische Lösung:
unwägbare Spuren	0,0176 g Sc_2O_3

c) Scandiumsulfat.

1) Der untere Teil des Rohres enthielt eine $5\,^0/_0$ige Lösung von Scandiumsulfat in Wasser, die Schenkel halbnormale Schwefelsäure.

Anodische Lösung:	Kathodische Lösung:
0,0166 g Sc_2O_3	0,0105 g Sc_2O_3
$61\,^0/_0$	$39\,^0/_0$

2) Der untere Teil enthielt eine $2^1/_2\,^0/_0$ige Lösung von Scandiumsulfat in halbnormaler Schwefelsäure, die Schenket halbnormale Schwefelsäure.

Anodische Lösung:	Kathodische Lösung:
0,0251 g Sc_2O_3	0,0131 g Sc_2O_3
$66\,^0/_0$	$33\,^0/_0$

3) Der untere Teil enthielt eine $2^1/_2\,\%$ige Lösung von Scandiumsulfat in Wasser, die Schenkel halbnormale Schwefelsäure.

Anodische Lösung:	Kathodische Lösung:
0,0229 g Sc_2O_3	0,0139 g Sc_2O_3
62 %	38 %

4) Der untere Teil enthielt eine 2 %ige, schwach mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Scandiumsulfat, die Schenkel halbnormale Schwefelsäure.

Anodische Lösung:	Kathodische Lösung:
0,0189 g Sc_2O_3	0,0150 g Sc_2O_3
53 %	47 %

5) Das Rohr wie in Versuch 4 beschickt.

Anodische Lösung:	Kathodische Lösung:
0,0175 g Sc_2O_3	0,0164 g Sc_2O_3
52 %	48 %

2. Yttrium.

a) Yttriumchlorid.

Im unteren Teil des Rohres war eine 2 %ige neutrale Lösung von Yttriumchlorid, in den Schenkeln mit Salzsäure angesäuertes Wasser.

Anodische Lösung:	Kathodische Lösung:
kein Y_2O_3	0,0491 g Y_2O_3

b) Yttriumsulfat.

Der untere Teil des Rohres enthielt eine 2 %ige neutrale Lösung von Yttriumsulfat, die Schenkel halbnormale Schwefelsäure.

Anodische Lösung:	Kathodische Lösung:
0,0126 g Y_2O_3	0,0253 g Y_2O_3
33 %	67 %

3. Lanthan.

a) Lanthanchlorid.

Der untere Teil des Rohres enthielt eine 2 %ige neutrale Lösung von Lanthanchlorid, die Schenkel mit Salzsäure angesäuertes Wasser.

Anodische Lösung:	Kathodische Lösung:
kein La_2O_3	0,0598 g La_2O_3

b) Lanthansulfat.

Der untere Teil des Rohres enthielt eine neutrale 2%ige Lösung von Lanthansulfat, die Schenkel halbnormale Schwefelsäure.

Anodische Lösung:	Kathodische Lösung:
0,0161 g La_2O_3	0,0375 g La_2O_3
30%	70%

4. Cerosulfat.

Der untere Teil des Rohres enthielt eine 2%ige neutrale Lösung von Cerosulfat, die Schenkel halbnormale Schwefelsäure.

Anodische Lösung:	Kathodische Lösung:
0,0337 g CeO_3	0,0280 g CeO_3
55%	45%

5. Praseodym.

a) Praseodymchlorid.

Der untere Teil des Rohres enthielt eine 2%ige neutrale Lösung von Praseodymchlorid, die Schenkel mit Salzsäure angesäuertes Wasser.

Anodische Lösung:	Kathodische Lösung:
kein Praseodym	Beträchtliche, nicht quantitativ bestimmte Menge Pr_4O_7

b) Praseodymsulfat.

Der untere Teil enthielt eine 2%ige neutrale Lösung von Praseodymsulfat, die Schenkel halbnormale Schwefelsäure.

Anodische Lösung:	Kathodische Lösung:
0,0079 g Pr_4O_7	0,0387 g Pr_4O_7
17%	83%

6. Neoydym.

a) Neodymchlorid.

Das Rohr wurde unten mit einer 2%igen neutralen Lösung von Neodymchlorid, die Schenkel mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser gefüllt.

Anodische Lösung:	Kathodische Lösung:
kein Nd_2O_3	0,0600 g Nd_2O_3

b) Neodymsulfat.

Der untere Teil des Rohres enthielt eine $2^0/_0$ige Lösung von neutralem Neodymsulfat, die Schenkel halbnormale Schwefelsäure.

Anodische Lösung:	Kathodische Lösung:
0,0156 g Nd_2O_3	0,0338 g Nd_2O_3
$32^0/_0$	$68^0/_0$

7. Thoriumsulfat.

Der untere Teil des Rohres enthielt eine $2^0/_0$ige neutrale Lösung von Thoriumsulfat, die Schenkel halbnormale Schwefelsäure.

Anodische Lösung:	Kathodische Lösung:
0,0259 g ThO_2	0,0156 g ThO_2
$62^0/_0$	$38^0/_0$

Tabelle der Versuchsresultate über die Wanderungsrichtung der Sulfate.

Es wanderten an die Anode beim:

Lanthan	$30^0{}_0$
Cer	55 „
Praseodym	17 „
Neodym	32 „
Yttrium	33 „
Scandium	60 „
Thorium	62 „

Die mitgeteilten Versuche bestätigen also durchaus den durch die Leitfähigkeitsmessungen und die chemischen Reaktionen nahegelegten Schluß, daß das Scandiumsulfat in Lösung innere Komplexbildung zeigt. Das Gleiche gilt aber auch, wenn auch in geringerem Grade, von den Sulfaten der untersuchten anderen seltenen Erden. Will man sich von der Konstitution dieser Sulfate eine Vorstellung machen, so wird folgende Formel die Tatsache am besten zum Ausdruck bringen:

$$Sc[Sc(SO_4)_3].$$

Das Scandiumsulfat erscheint hier als das Salz einer Scandiumschwefelsäure $H_3[Sc(SO_4)_3]$. Freie Erdschwefelsäuren von diesem Typus sind durch die Untersuchung von Brauner

und Picek[1]) bekannt, und von ihnen lassen sich auch die stabilsten Alkalidoppelsulfate der seltenen Erden von der Zusammensetzung:

$$R_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4 = 2K_3[R(SO_4)_3]$$

ableiten.

IV. Kryoskopische Untersuchungen an den Chloriden und Sulfaten von Lanthan und Neodym.

Zur Ergänzung der Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeiten wurden an einigen Salzen Depressionen des Gefrierpunktes der wässerigen Lösungen bestimmt. Solche Bestimmungen hatte schon Aufrecht[2]) ausgeführt.

Bezüglich der Darstellung der Chloride und Sulfate ist dem früher Gesagten nur noch folgendes hinzuzufügen. Da die Sulfathydrate der Ceriterden recht schwer löslich sind, so wurden die Sulfate in wasserfreiem Zustande verwendet. Zur Herstellung der wasserfreien Salze wurden die kristallisierten Hydrate im elektrischen Ofen bei 400° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Die Chloride wurden kristallwasserhaltig verwendet; in den folgenden Tabellen aber sind sie als kristallwasserfrei in Rechnung gesetzt.

Zu bemerken ist noch, daß bei den Gefrierpunktsbestimmungen mit successive gesteigerten Konzentrationen die abgewogenen Substanzmengen nicht zu derselben Lösung zugeführt wurden, sondern daß für jede Verdünnung die Lösung neu hergestellt wurde. Es erwies sich das wegen der hydroskopischen Natur der Substanzen als zweckmäßiger.

Die Versuche wurden mittels des Beckmannschen Apparates ausgeführt. Zur Messung diente ein in 1/100-Grade geteiltes Beckmannsches Thermometer. Die Fehlergrenze bei den Beobachtungen schwankte zwischen $+0{,}006^0$; die Messungen wurden jedes Mal bis zur Konstanz des Wertes wiederholt.

[1]) Brauner u. Picek, Journ. Chem. Soc. 81 (1902), 1243: Chem. Zentralbl. 1902, II, 883.

[2]) Arthur Aufrecht, Die Lichtabsorption von Praseodymsalzlösungen im Zusammenhang mit ihrem Dissociationszustande in Lösung. Inaug. Diss. Berlin (1904).

In den folgenden Tabellen bedeuten die unter v angegebenen Zahlen die Verdünnung bezogen auf Grammäquivalente also die Normalität der angewandten Lösung; Δ ist die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung; M· ist das nach der Formel

$$M\cdot = \frac{K \cdot 100 \cdot p}{P \cdot \alpha}$$

gefundene Molekulargewicht, wobei K die molekulare Gefrierpunktserniedrigung für Wasser, p die Gewichtsmenge der Substanz und P die Gewichtsmenge des Wassers ist; M ist das theoretische Molekulargewicht der ungespaltenen Molekel, i drückt das Verhältnis M/M· aus, und α ist der Dissocationsgrad, berechnet aus der Formel

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

in der n die Anzahl der Jonen bei vollständiger Dissociation bedeutet; hierbei wird angenommen, daß die Chloride im Endzustand in vier, die Sulfate in fünf Einzelionen zerfallen.

Gefrierpunktserniedrigung der Chloride.

TABELLE I.

Lanthanchlorid, M = 245,38.

Gelöst in 25 g.

Wasserfreies Salz	v	Δ	M·	i	α
1,9762 g	1,08	2,027°	73,22	3,351	0,784
0,6858 „	3,06	0,741°	69,80	3,551	0,850
0,5615 „	3,72	0,595°	70,71	3,547	0,849
0,3722 „	5,58	0,407°	68,52	3,581	0,860
0,2610 „	7,92	0,320°	62,55	3,923	0,974
0,1292 „	15,91	0,159°	62,25	3,942	0,981

TABELLE II.

Neodymchlorid, M = 250,68.

Gelöst in 23 g Wasser.

Wasserfreies Salz	v	Δ	M ·	i	α
0,9858 g	2,20	1,070°	71,95	3,523	0,841
0,8086 „	2,67	0,816°	73,29	3,420	0,817
0,6175 „	3,47	0,649°	70,97	3,532	0,844
0,4134 „	5,25	0,454°	69,89	3,602	0,869
0,2032 „	10,36	0,223°	67,99	3,687	0,896
0,1108 „	18,94	0,145°	56,98	4,399	1,113

Gefrierpunktserniedrigung der Sulfate.

TABELLE III.

Lanthansulfat, M = 566,21.

Gelöst in 25 g Wasser.

Wasserfreies Salz	v	Δ	M ·	i	α
0,5279 g	4,56	0,178°	223.10	2,537	0,384
0,3045 „	8,02	0,102°	224,00	2,528	0,382
0,2292 „	10,62	0,099°	173,67	3,261	0,565
0,1082 „	21,91	0,055°	144,78	3,911	0,728

TABELLE IV.

Neodymsulfat, M = 576,51.

Gelöst in 25 g Wasser.

Wasserfreies Salz	v	Δ	M ·	i	α
1,1920 g	2,11	0,293°	304,1	1,897	0,224
0,8895 „	2,80	0,238°	279,2	2,066	0,266
0,6063 „	4,06	0,162°	283,2	2,037	0,259
0,3157 „	7,65	0,096°	246,3	2,342	0,335
0,1790 „	13,52	0,070°	191,29	3,012	0,503
0,0970 „	24,86	0,057°	126,85	4,542	0,885

V. Versuche, die Reihenfolge der relativen Affinitäten durch Messung der Wasserstoffionen-Konzentration in den Lösungen der Chloride zu bestimmen.

Es erschien zum Schluß der Arbeit wichtig, außer den Konstanten physikalischer Eigenschaften auch eine chemische Konstante möglichst durch die ganze Reihe hindurch zu bestimmen. Es ist in der Einleitung darauf hingedeutet worden, daß die praktischen Resultate der Trennung der Erden durch fraktionierte Kristallisation oder durch fraktionierte Fällung mit Basen anscheinend das Ergebnis geliefert haben, daß die Löslichkeit der Salze ebenso wie die relativen Affinitäten sich mit dem Atomgewicht kontinuierlich durch die ganze Reihe hindurch ändern. Danach wird im allgemeinen jetzt angenommen, daß Atomgewichtsreihenfolge, Löslichkeitsreihenfolge und Basizitätsreihenfolge einander parallel gehen. Das Ergebnis der Löslichkeitsbestimmungen der Oxalate in Abschnitt I hat nun gezeigt, daß die Löslichkeitskurve ein Minimum und ein Maximum besitzt, daß also von einer Kontinuität durch die ganze Reihe hindurch keine Rede sein kann. Es war nun zu prüfen, wie sich zu dem Gange der Löslichkeiten der Gang der relativen Affinitäten verhält. In Anknüpfung an die in der Einleitung erwähnten Versuche von Brauner[1]) wurde daher der Grad der hydrolytischen Spaltung in den wässerigen Lösungen der Chloride in $^1/_{10}$-, $^1/_{32}$- und $^1/_{1024}$-normaler Konzentration zu bestimmen versucht.

Da, wie sich schon aus den Leitfähigkeitsbestimmungen ergibt, und wie auch die Untersuchungen von Ley[2]) und von Rimbach und Schubert[3]) gezeigt haben, die Chloride der seltenen Erden, abgesehen von Scandiumchlorid, nur in minimalem Betrage hydrolytisch gespalten sind, so empfiehlt es sich, zur Messung der ($H^{\cdot}$)-Konzentration in solchen

1) Brauner u. Svagr, Ztschr. f. Elektroch. 14, 525.
2) Ley, Ztschr. f. phys. Chem. 35 (1899), 193.
3) Rimbach u. Schubert, Ztschr. f. phys. Chem. 67 (1909), 183.

Lösungen die elektrometrische Methode zu verwenden, die in neuerer Zeit eine besondere Ausbildung erfahren hat. Es wurde die Potentialdifferenz der Wasserstoffelektrode der Chloridlösungen gegen die Normalwasserstoffelektrode gemessen und zwar durch Vermittelung der Normalkalomelelektrode, deren elektromotorische Beziehung zur Normalwasserstoffelektrode durch Sörensen[1]) bekannt ist. Aus der erhaltenen EMK ergibt sich nach der bekannten fundamentalen Bestimmung von Nernst

$$E = \frac{R \cdot T}{n} \ln \frac{C}{c} V,$$

oder gegen die Normalwasserstoffelektrode

$$E = -0{,}0001983 \cdot T \cdot \lg c \, V.,$$

wo c die zu bestimmende ($H^{\cdot}$)-Konzentration bedeutet.

Die Versuchsanordnung war die von Leonor Michaelis[2]) angegebene, und ich bin persönlich Herrn Professor Michaelis für die gütige Anleitung in der Handhabung seiner Apparatur zu großem Dank verpflichtet.

Die Anordnung sei hier kurz skizziert.

Die Wasserstoffelektrode besteht aus einem kurzen, durch einen Glasstopfen geführten platinierten Platindraht, der in einem stumpfwinklig gebogenen Glasrohr mit der Spitze gerade in die zu messende Lösung taucht, in der Weise, daß zugleich durch den eingeschliffenen Glasstopfen das Ende des Glasrohrs luftdicht verschlossen wird. Die Mündung des anderen Schenkels ist durch einen Schlauch verschlossen, der in die Mittelflüssigkeit, die zur Vermeidung des Diffusionspotentials aus einer gesättigten Lösung von Kaliumchlorid besteht, hinüberführt, wobei die leitende Verbindung zwischen der zu messenden Lösung und der Mittelflüssigkeit durch einen dicken, durch den Schlauch gezogenen,

[1]) S. P. L. Sörensen, Enzymstudien. II. Biochem. Ztschr. 21 (1900), 131.

[2]) Leonor Michaelis, „Die Wasserstoffionenkonzentration". Verlag v. Julius Springer, Berlin 1914.

entfetteten Baumwollfaden bewirkt wird. Die Mittelflüssigkeit steht andererseits mit der Normalkalomelelektrode in leitender Verbindung. Die Messungen wurden in der üblichen Weise unter Anwendung einer Brücke und des Kapillarelektrometers ausgeführt. Als Stromquelle diente eine Zelle, deren Spannung vor Beginn und nach Schluß jedes Versuches mit einem Normal-Westonelement kontrolliert wurde. Die ganze Versuchsanordnung findet man anschaulich in dem schon oben erwähnten Buche (s. S. 131).

Besonderer Wert wurde bei den Versuchen anf zwei Punkte gelegt. Erstens: Die Lösungen wurden mit sorgfältig ausgekochtem, reinem Leitfähigkeitswasser hergestellt, dessen Reaktion durch Prüfung mit Lakmustinktur als praktisch neutral erkannt wurde. Es war dies um so notwendiger, als bei solchen Lösungen der reinen Chloride, die frei sind von sogenannten Regulatoren oder, wie sie Sörensen nennt, Puffersubstanzen, auch eine sehr geringe Menge gelöster Kohlensäure das Resultat stark beeinflussen kann.

Zweitens: Es wurde gerade bei diesen Versuchen die allergrößte Sorgfalt auf die Herstellung absolut reiner, d. h. neutraler Chloride verwendet. Die Methode, nach welcher ein Ueberschuß von Salzsäure völlig vermieden wird, ist bereits in der Einleitung zum experimentellen Teil besprochen worden. Es wurden in jedem Fall die Chloride noch einmal aus neutraler alkoholischer Lösung mit Aether ausgefällt, bis keine Spur von Chlor nach dem Waschen mit Aether erkennbar war.

Als besonders bemerkenswert sei erwähnt, daß bei allen untersuchten Lösungen des Potential sich nur sehr langsam einstellte; die sprunghafte Aenderung der EMK, die man in den ersten Stunden stets beobachtete, erinnern an ähnliche Erfahrungen, die Denham[1]) bei seinen Messungen sehr schwach hydrolysierender Salze gemacht hat. Während aber Denham zu einer konstanten Spannung überhaupt nicht gelangte, stellte sich bei meinen Messungen in allen Fällen schließlich ein konstanter und reproduzierbarer Wert ein. Zur Kontrolle wurden stets gleichzeitig zwei Wasserstoffelektroden mit

---

[1]) Henry George Denham, Ztschr. f. anorg. Chem. 57 (1908), 378.

Lösungen gleicher Konzentration gemessen. Beide Elektroden gaben häufig in den ersten Stunden ganz verschiedene Werte der EMK, näherten sich aber allmählich einander, um dann zum Schluß innerhalb der Fehlergrenzen identisch zu werden. Die Uebereinstimmung der Werte entspricht nicht ganz den Anforderungen, die man an die Exaktheit derartiger Potentialmessungen stellen kann, jedoch sind die aus je zwei Kontrollbestimmungen erhaltenen Mittelwerte genau genug, um deutlich die Aenderung der relativen Affinitäten aus dem berechneten Hydrolysengrad erkennen zu lassen. Die Differenz zwischen je zwei Kontrollbestimmungen betrug im Mittel etwa 3 Millivolt.

Die Messungen in der Verdünnung $v = 1024$ haben ein praktisch verwertbares Resultat nicht gegeben, da die Fehler bei dieser äußerst geringen Konzentration zu groß wurden; die aus der EMK berechnete $(H^{\cdot})$-Konzentration war in der Größeordnung 10^{-7} und näherte sich damit so sehr dem Neutralitätspunkte, daß eine genaue Messung nicht mehr möglich war. Die Bestimmungen in n 1024-Lösung wurden daher außer beim Scandium nicht wiedergegeben.

Die EMK des Westonelementes betrug bei $15^0 = 1{,}0188$ V, und die EMK der Normalwasserstoffelektrode zur Normalkalomelelektrode, die von Sörensen bei $18^0 = 0{,}2510$ V gemessen wurde, wurde jedes Mal von der gemessenen EMK in Abzug gebracht.

Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt, und die Temperatur an einem in die Mittelflüssigkeit tauchenden Thermometer abgelesen und in Rechnung gesetzt.

Für jedes Salz erstreckten sich die Messungen auf einen Zeitraum von etwa 20 Stunden.

Resultate der Potentialmessungen.

Tabelle I.

Scandiumchlorid, $ScCl_3$

n/10-Lösnng = 5,045 g i. L.
t = 13,5°

EMK gegen die 1/1 n-H_2-Elektrode	
Elektrode I V	Elektrode II V
0,1639	0,1676
0,1686	0,1686
0,1698	0,1721
0,1698	0,1721
0,1728	0,1765
0,1735	0,1758
0,1735	0,1758
Endwerte =	
0,173 5	0,1758

Mittelwert = 0,1746 V
$(H \cdot) = 8{,}96 \cdot 10^{-4}$
Prozent. Hydrolyse = 0,896

n/32-Lösung = 1,577 g i. L.
t = 15°

EMK gegen die 1/1 n-H_2-Elektrode	
Elektrode I V	Elektrode II V
0,1806	0,1821
0,1826	0,1826
0,1826	0,1836
0,1932	0,1946
0,1909	0,1932
0,1909	0 1932
Endwerte =	
0,1909	0,1932

Mittelwert = 0,1920 V
$(H \cdot) = 4{,}33 \cdot 10^{-4}$
Prozent. Hydrolyse = 1,386

n/1024-Lösung
10 ccm der n/32-Lösung auf 320 ccm aufgefüllt
t = 15°

EMK gegen die 1/1 n-H_2-Elektrode	
Elektrode I V	Elektrode II V
0,2153	0,2345
0,2390	0,2345
0,2390	0,2375
0,2464	0,2449
0,2441	0,2449
0,2434	0,2434
Endwerte = 0,2434	0,2434

Mittelwert = 0,2434
$(H \cdot)$ 546 . 10^{-5}. Procent, Hydrolyse = 5,531.

Tabelle II.

Yttriumchlorid $YCl_3 . 6 H_2O$

n/10-Lösung = 10,104 g i. L. t = 16°	n/32-Lösung = 3,157 g i. L. t = 15,5°
EMK gegen die $^1/_1$ n-H_2-Elektrode	EMK gegen die $^1/_1$ n-H_2-Elektrode
V	Elektrode I V	Elektrode II V
0,2098	0,1838	0,1994
0,3017	0,2429	0,2454
0,3062	0,2566	0,2591
0,2891	0,2982	0,2870
0,2854	0,2993	0,2907
0,2832	0,2993	0,2907
0,2854		
0,2854		
Endwert = 0,2854 V	Endwerte = 0,2993 0,2907
	Mittelwert = 0,2950 V
$(H^\cdot) = 1,043 . 10_{-5}$	$(H^\cdot) = 7,07 . 10^{-6}$
Prozent. Hydrolyse = 0,0104	Prozent. Hydrolyse = 0,0226

Tabelle III.

Lanthanchlorid $LaCl_3 . 7 H_2O$

n/10-Lösung = 12,380 g i. L. t = 14°		n/32-Lösung = 3,868 g i. L. t = 14°	
EMK gegen die $^1/_1$ n-H_2-Elektrode		EMK gegen die $^1/_1$ n-H_2-Elektrode	
Elektrode I V	Elektrode II V	Elektrode I V	Elektrode II V
0,2039	0,3073	0,3077	0,3158
0,2437	0,3435	0,3140	0,3125
0,2646	0,3231	0 3155	0,3185
0,3038	0,3158	0,3199	0,3207
0,3077	0,3157	0,3266	0,3183
0,3093	0,3154	0,3266	0,3199
0,3095	0,3152	0,3266	0,3199
Endwerte = 0,3094	0,3153	Endwerte = 0,3266	0,3199
Mittelwert = 0,3123 V		Mittelwert = 0.3232 V.	
$(H^\cdot) = 3,26 . 10^{-6}$		$(H^\cdot) = 2,10 . 2,10^{-6}$	
Prozent. Hydrolyse = 0,00326		Prozent. Hydrolyse = 0,00672	

Tabelle IV.

Cerochlorid $CeCl_3 . 7H_2O$

n/10-Lösung = 12,420 g i. L. t = 16°	n/32-Lösung = 3,882 g i. L. t = 14°
EMK gegen die $^1/_1$ n-H_2-Elektrode V	EMK gegen die $^1/_1$ n-H_2-Elektrode V
0,1940	0,2011
0,2256	0,2070
0,2872	0,3181
0,2931	0,3181
0,3054	0,3240
0,3023	0,3151
0,3023	0,3159
0,3023	0,3159
Endwert = 0,3023 V	Endwert = 0,3159 V
$(H\cdot) = 5{,}28 . 10^{-6}$	$(H\cdot) = 2{,}81 . 10^{-6}$
Procent. Hydrolyse = 0,00528	Procent. Hydrolyse = 0,00892

Tabelle V.

Praseodymchlorid $PrCl_3 . 6H_2O$

n/10-Lösung = 11,833 g i. L. t = 12°		n/32-Lösung = 3,6969 g i. L t = 13,°	
EMK gegen die $^1/_1$ n-H_2-Elektrode		EMK gegen die $^1/_1$ n-H_2-Elektrode	
Elektrode I V	Elektrode II V	Elektrode I V	Elektrode II V
0,3649	0,3678	0,2817	0,2593
0,3443	0,3457	0,3131	0,3020
0,3241	0,3241	0,3150	0,3129
0,3182	0,3156	0,3176	0,3165
0,3167	0,3147	0,3176	0,3168
0,3051	0,3037		
0,3032	0,3037		
0,3032			
Endwerte =		Endwerte =	
0,3032	0,3037	0,3176	0,3176
Mittelwert = 0,3034 V		Mittelwert = 0,3171 V	
$(H\cdot) = 4{,}27 . 10^{-6}$		$(H\cdot) = 2{,}60 . 10^{-6}$	
Procent. Hydrolyse = 0,00427		Procent. Hydrolyse = 0,00832	

Tabelle VI.

Neodymchlorid $NdCl_3 . 6H_2O$

n/10-Lösung = 11,955 g i. L. t = 14°		n/32-Lösung = 3,736 g i. L. t = 14°	
EMK gegen die $^1/_1$ n-H_2-Elektrode		E M K gegen die $^1/_1$ n-H_2-Elektrode	
Elektrode I V	Elektrode II V	Elektrode I V	Elektrode II V
0,2872	0,2842	0,2788	0,2966
0,2916	0,2842	0,3054	0,3040
0,2993	0,2993	0,3084	0,3040
0,2993	0,3005	0,3084	0,3084
0,2998	0,3020	0,3150	0,3143
0,2998	0,3020	0,3143	0,3143
Endwerte =		Endwerte =	
0,2998	0,3020	0,3147	0,3143
Mittelwert = 0,3009		Mittelwert = 0,3145 V	
$(H^{\cdot}) = 4{,}94 . 10^{-6}$		$(H^{\cdot}) = 2{,}98 . 10^{-6}$	
Procent. Hydrolyse = 0·00494		Procent. Hydrolyse = 0,00953	

Um die Zuverlässigkeit der Messungen zu erproben, wurden am Samariumchlorid die Messungen zwei Mal gemacht und zwar das erste Mal an einem Präparat, das, wie in der Einleitung mitgeteilt wurde, von Auer von Welsbach gütigst überlassen worden war, das zweite Mal an einem Präparat, das von der Firma Chenal, Douilhet et Cie. in Paris stammte. Die Uebereinstimmung beider Resultate ist eine gute.

Tabelle VII.

Samariumchlorid I $SmCl_3 . 6H_2O$

n/10-Lösung = 12,160 g i. L. t = 16°		n/32-Lösung = 3,800 g i. 1 L t = 15°	
EMK gegen die $^1/_1$ n-H_2-Elektrode		EMK gegen die $^1/_1$ n-H_2-Elektrode	
Elektrode I V	Elektrode II V	Elektrode I V	Elektrode II V
0,2911	0,2269	0,2872	0,3069
0,2874	0,2673	0,3091	0,3106
0,2911	0,2837	0,3106	0,3106
0,2931	0,2882	0,3143	0,3143
0,2931	0 2904	0,3143	0,3143
0,2934	0,2904	0,3143	0,3143
0,2934			
Endwerte =		Endwerte =	
0,2934	0,2904	0,3143	0,3143
Mittelwert = 0,2919 V		Mittelwer = 0,3143 V	
$(H^{\cdot}) = 7{,}73 . 10^{-6}$		$(H^{\cdot}) = 3{,}13 . 10^{-6}$	
Procent. Hydrolyse = 0,00773		Procent. Hydrolyse = 0,0100	

Scandiumchlorid II $SmCl_3 . 6H_2O$

n/10 Lösung t = 13°		n/32-Lösung t = 13°
EMK gegen die $^1/_1$ n-H_2-Elektrode		EMK gegen die $^1/_1$ n-H_2-Elektrode
Elektrode I V	Elektrode II V	V
0,1734	0,1922	0,2919
0,2276	0,3037	0,3327
0,2960	0,2965	0,3296
0,2877	0,2899	0,3228
0,2891	0,2902	0,3203
0,2894	0,2913	0,3166
0,2897	0,2915	0,3106
		0,3106
		0,3093
Endwerte =		Endwert = 0,3093
0,2896	0,2914	
Mittelwert = 0,2905		
$(H\cdot) = 7{,}51 . 10^{-6}$		$(H\cdot) = 3{,}53 . 10^{-6}$
Procent. Hydrolyse = 0,00752		Procent. Hydrolyse = 0,0113

Tabelle VIII.

Gadoliniumchlorid $GdCl_3 . 6H_2O$

n/10-Lösung = 12,374 g i. L. t = 13°		n/32-Lösung = 3,867 g i. L. t = 13°	
EMK gegen die $^1/_1$ n-H_2-Elektrode		EMK gegen die $^1/_1$ n-H_2-Elektrode	
Elektrode I V	Elektrode II V	Elektrode I V	Elektrode II V
0,2661	0,2927	0,3071	0,3085
0,2831	0,2979	0,3145	0,3085
0,2868	0,3001	0,3167	0,3167
0,2868	0,2942	0,3204	0,3189
0,2927	0,2971	0,3204	0,3211
0,2910	0,2927	0,3152	0,3181
0,2942	0,2957	0,3122	0,3167
0,2942	0,2962	0,3145	0,3167
		0,3145	0,3167
Endwerte =		Endwerte =	
0,2942	0,2959	0,3145	0,3167
Mittelwert = 0,2950 V		Mittelwert = 0,3156 V	
$(H\cdot) = 6{,}20 . 100$,		$(H\cdot) = 2{,}72 . 10^{-6}$	
Procent. Hydrolyse = 0 0620		Procent. Hydrolyse = 0,00870	

Tabelle IX.

Dysprosiumchlorid $CyCl_3 . 6H_2O$

n/10-Lösung = 12,562 g i. L. t = 14°		n/32-Lösung = 3,926 g i. L. t = 14°	
EMK gegen die $^1/_1$ n-H_2-Elektrode		EMK gegen die $^1/_1$ n-H_2-Elektrode	
Elektrode I V	Elektrode II V	Elektrode I V	Elektrode II V
0,2132	0,1762	0,1935	0,2172
0,2421	0,2199	0,2756	0,2993
0,2532	0 2480	0,2986	0,3127
0,2710	0,2851	0,3082	0,3067
0,2757	0,2741	0,2981	0,2971
0,2761	0,2821	0,2982	0,2986
0,2777	0,2814	0,2964	0,2971
0,2777	0,2814	0,2964	0,2971
Endwerte =		Endwerte =	
0,2777	0,2814	0,2964	0,2971
Mittelwert = 0,2795		Mittelwert = 0,2967 V	
$(H^{\cdot}) = 1,22\ 10^{-5}$		$(H^{\cdot}) = 6\ 35 . 10^{-6}$	
Procent. Hydrolyse = 0,0122		Procent Hydrolyse = 0,0203	

Tabelle X.

Erbiumchlorid, $ErCl_3 6H_2O$.

n/10 Lösung = 12,736 g i. L. t = 14°		n-32-Lösung = 3,980 g i. L. t = 14,5°	
EMK gegen die $^1/_1$ n-H_2-Elektrode		EMK gegen die $^1/_1$ n-H_2-Elektrode	
Elektrode I V	Elektrode II V	Elektrode I V	Elektrode II V
0,1925	0,1606	0,2298	0,2025
0,2303	0,2214	0,3060	0,2735
0.2747	0,2747	0,2949	0,2986
0,3029	0,3113	0,2986	0,3009
0,2673	0,2769	0,2979	0,3001
0,2688	0,2806	0,2979	0,3001
0,2688	0,2799		
	0,2799		
Endwerte =		Endwerte =	
0,2688	0,2799	0,2979	0,3001
Mittelwert = 0 2743 V		Mittelwert = 0,2990 V	
$(H)^{\cdot} = 1,54,10^{-5}$		$(H^{\cdot}) = 5,68 . 10^{-6}$	
Prozent Hydrolyse 0,0154		Prozent. Hydrolyse = 0,0182	

Tabelle XI.

Neo-Ytterbiumchlorid, $YbCl_3 . 6H_2O$.

n/10-Lösung = 12,908 g i. L. t = 13°		n/32-Lösung = 4,034 g i. L. t = 13°	
EMK gegen die $^1/_1$ n-H_2-Elektrode		EMK gegen die $^3/_1$ n-H_2-Elektrode	
Elektrode I V	Elektrode II V	Elektrode I V	Elektrode II V
0,2218	0,1812	0.2640	0,2758
0,2617	0,2720	0,2832	0,2929
0,2720	0,2794	0,2929	0,2935
0,2750	0,2816	0,2906	0,2929
0,2772	0,2838	0,2935	0,2943
0,2836	0,2912	0,3059	0,3046
0,2853	0,2890	0 3056	0,3046
0,2853	0,2898	0,3056	0,3046
Endwerte =		Endwerte =	
0,2853	0,2894	0,3056	0,3046
Mittelwert = 0,2873 V		Mittelwert = 0,3051 V	
$(H\cdot) = 8{,}54{,}10^{-6}$		$(H\cdot) = 4{,}16 . 10^{-6}$	
Prozent. Hydrolyse = 0,00854		Prozent. Hydrolyse = 0,0133	

Zusammenfassende Tabelle des prozentischen Hydrolysengrades von Chloriden der seltenen Erden.

	n/10	n/32	n/1024
1. Scandium	0,896 %	1,386 %	5,591 %
2. Yttrium	0,0104 „	0,0226 „	—
3. Lanthan	0,00326 „	0,00672 „	—
4. Cer	0,00528 „	0,00892 „	—
5. Praseodym	0,00427 „	0,00832 „	—
6. Neodym	0,00494 „	0,00953 „	—
7. Samarium	0,00762 „	0,0106 „	—
8. Gadolinium	0,00620 „	0,00870 „	—
9. Dysprosium	0,0122 „	0,0203 „	—
10. Erbium	0,0154 „	0,0182 „	—
11. Neo-Ytterbium	0,00854 „	0,0133 „	—

Ordnet man nach den Resultaten dieser Bestimmungen die Elemente der seltenen Erden nach den Hydrolysengraden ihrer Chloride, die ihren Basizitätsgraden parallel gehen, so ergibt sich für die n/10-Lösung folgende Reihe:

Lanthan, Praseodym, Neodym, Cer, Gadolinium, Samarium, Ytterbium, Dysprosium, Erbium,

für die n/32-Lösung die Reihe: Lanthan, Praseodym, Gadolinium, Cer, Neodym, Samarium, Ytterbium, Erbium, Dysprosium

Wie man sieht, gehen diese Reihen im grossen und ganzen parallel mit einander, doch sind einige Abweichungen in der Reihenfolge zu konstatieren, die auf Versuchsfehler zurückzuführen sein dürften, was bei einigen Elementen, deren Basizitäten sich so außerordentlich nahe stehen, wie bei Neodym und Gadolinium oder bei Erbium und Dysprosium durchaus begreiflich ist, da die Differenzen dann in die Fehlergrenzen fallen. Das Resultat wird am klarsten durch die graphische Darstellung der unten stehenden Figur 3

wiedergegeben, bei der die Atomgewichte auf der Abscisse, die Hydrolysengrade auf der Ordinate abgetragen sind. Es zeigt sich hier deutlich, daß die Kurve einen ausgesprochen periodischen Charakter besitzt. Die Erden liegen nach ihrer Basizität auf drei Aesten der Kurve, und zwar fällt die Basizität in der Reihe der Ceriterden vom Lanthan bis zum Europium kontinuierlich, steigt wieder zum Cadolinium an, fällt dann stark bis zum Thulium ab und steigt schließlich wieder in der Reihe der Ytterbinerden an. Der Gang dieser Basizitäts-Atomgewichtskurve ist offenbar nahe verwandt mit der Löslichkeitskurve der Oxalate, nur ist die Annahme nicht richtig, daß die Löslichkeit in diesem Falle der Basizität direkt parallel gehe. Während nämlich in der Reihe der Ceriterden mit fallender Basizität die Löslichkeit der Oxalate in Schwefelsäure sinkt, steigt sie in der Reihe der Terbin- und Erbinerden bei fallender Basizität derselben an nnd sinkt dann wieder in der Reihe der Ytterbinerden mit steigender Basizität.

Die Ergebnisse der Potentialmessungen zeigen, daß die dreizehn Erden, deren Stellung im periodischen System der Elemente heute noch ungewiß ist, stark basisch sind, und daß die Aenderung der relativen Affinitäten durch die ganze Reihe hindurch nur in sehr geringen Abstufungen erfolgt; aber bei der Löslichkeit und auch bei anderen physikalischen Eigenschaften findet man Umkehrpunkte, die auf eine Periodizität der Eigenschaften innerhalb der Reihe der seltenen Erden schließen lassen. Jedenfalls ist man berechtigt, die seltenen Erden in drei Reihen zu gliedern, nämlich in folgender Weise:

1) Lanthan, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium.
2) Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium.
3) Thulium, — — Yttterbium, Lutetium.

Die beiden Lücken der dritten Reihe mögen darauf hinweisen, daß Auer von Welsbach wahrscheinlich gemacht hat, daß das Thulium aus drei Komponenten besteht.

Das Cer fällt, wie man aus der Basizitätskurve sieht, durch ein ausgeprägtes Minimum aus der Reihe heraus. Auch in anderen Beziehungen gehört es nicht zum Lanthan und Praseodym, zwischen die es seinem Atomgewicht nach einzuordnen wäre. Diese Abweichungen dürften damit im

Zusammenhang stehen, daß das Cer im periodischen System der Elemente einen wohlbegründeten Platz in der vierten Gruppe einnimmt, und daß durch die Bestätigung der höheren Wertigkeit auch der Charakter seiner dreiwertigen Oxydationsstufe beeinflußt wird.

Schließlich nimmt noch, wie in der Einleitung schon auseinandergesetzt wurde, das Elementenpaar Scandium und Yttrium eine Sonderstellung ein. Diese beiden Elemente sind wahre Homologe; die starke Abstufung ihrer Basizität, die auch die Potentialmessungen ergeben, entspricht durchaus der Differenz ihrer Atomgewichte 44 bis 89. Das Scandium ist das am schwächsten basische Element der Gesamtreihe Wie die zusammenfassende Tabelle ergibt, ist der procentische Hydrolysengrad seines Chlorids in n/10-Lösung = 0,896 % in n/32 - Lösung = 1,386 % und in n/1024 - Lösung =5,591 %.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Es wurde die Löslichkeit der Oxalate von Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym in Schwefelsäure verschiedener Konzentration und von Samarium, Gadolinium, Dysprosium, Erbium und Neo-Ytterbium in n-Schwefelsäure bei 25° bestimmt. Die Löslichkeit geht nicht, wie bisher angenommen, dem Atomgewicht parallel, sondern sie zeigt durch die Reihe hinburch zwei Umkehrpunkte.

2. Es wurde die elektrische Leitfähigkeit der Chloride von Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Yttrium und Scandium und der Sulfate von Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Gadolinium, Erbium, Scandium und Yttrium bestimmt. Hierbei ergaben sich beim Scandiumsulfat abnorm niedrige Leitfähigkeitswerte, obwohl die Leitfähigkeit des Chlorids durch Hydrolyse stark erhöht war. Dies weist auf Komplexbildung in der Lösung des Sulfats hin.

3. Ueberführungsversuche an den Chlorideu resp. Nitraten und an den Sulfaten der Erden zeigten, daß die wässerige Lösung des Scandiumsulfats ein komplexes Scandiumsulfation enthält, und daß im Gegensatz zu den Chloriden und Nitraten auch die Sulfate der anderen seltenen Erden in Lösung eine Neigung zur Komplexbildung zeigen. Diese Bestimmungen wurden durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung an den Chloriden und Sulfaten von Lanthan und Neodym ergänzt.

4. Die Basizitätsreihenfolge der seltenen Erden wurde durch Messung des Potentials der Wasserstoffelektrode in den Lösungen der Chloride gegen die Normalwasserstoffelektrode

festgestellt. Setzt man die hieraus berechneten prozentischen Hydrolysengrade in Beziehung zu den Atomgewichten, so erhält man eine periodische Kurve, die ebenso wie die Löslichkeitskure der Oxalate erkennen läßt, daß die Reihe der seltenen Erden, abgesehen vom Scandium, Yttrium und Cer, sich in drei Parallelreihen gliedern läßt.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Februar 1913 bis April 1914 im chemisch-wissenschaftlichen Laboratorium Berlin N. ausgeführt.

Herrn Professor Dr. R. J. Meyer, meinem verehrten Lehrer, spreche ich für die Anregung zu dieser Arbeit und die gütige Unterstützung und Leitung meinen wärmsten Dank aus.

Lebenslauf.

Ich, Emma Bodlaender geborene Bruck, evangelischer Konfession, bin am 1. November 1859 zu Oberglogau i. Schl. als Tochter des Kaufmanns Marcus Bruck und seiner Frau Sofie geb. Bodlaender geboren. Vom 6. bis 9. Lebensjahre besuchte ich die Volksschule, bis zum 12. Jahre eine Privatschule meiner Geburtsstadt. Vom Herbst 1872 bis Herbst 1875 war ich Schülerin der drei Oberklassen der ersten städtischen höheren Töchterschule in Breslau. Von Michaelis 1875 bis Ostern 1878 besuchte ich das dortige Lehrerinnenseminar des Director Dr. Nisle und bestand im April 1878 vor dem Provinzial-Schulkollegium in Breslau das Lehrerinnenezamen für den Unterricht an mittleren und höheren Mädchenschulen. Ich erteilte dann eine Reihe von Jahren Privatunterricht. Am 9. Juni 1889 verheiratete ich mich mit Dr. phil Guido Bodlaender, Assistent und Custos am mineralogischen Institut der Kgl. Bergakademie in Clausthal a. H. Im Oktober 1897 siedelte ich mit ihm nach Gättingen über, wo er sich an der Universität als Privatdozent habilitierte. Ostern 1899 verlegten wir unsern Wohnsitz nach Braunschweig, wohin er einem Rufe als Professor an der technischen Hochschnle gefolgt war. Am ersten Weihnachtstage 1904 entriß ihn mir der Tod. Ostern 1905 siedelte ich zu meinen Angehörigen nach Berlin über und bestand nach vorbereitendem Privatunterricht zu Michaelis 1908 das Abiturientenexamen am Luisengymnasium in Berlin. Darauf wurde ich an der Universität in Berlin immatrikuliert. Meine praktische chemische Ausbildung genoß ich vom Oktober 1909 bis April 1914 am wissenschaftlich-chemischen Laboratorium der Herren Professoren Dr. Rosenheim und Dr. Meyer. Die chemischen Verbandsprüfungen legte ich am 1. Chemischen Instistut der Universität Berlin ab.

Am 4. März 1915 bestand ich die Promotionsprüfung.